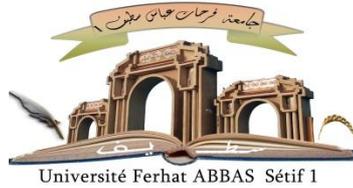


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Matériaux Polymères

Par

BOUIBED Aghiles

THÈME

Etude de nouvelles stratégies de synthèse en vue de concevoir des matériaux hybrides : application au renforcement des polymères

Soutenue le 10./12/2022 devant le Jury :

BOUHELAL Said	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUFNOUNE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
PONÇOT. Marc	M.C.A.	IJL, Université de Lorraine	Co-Directeur
RIAHI Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
CHOUDER Dalila	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
BOUKERROU Amar	Professeur	Univ. A. Mira Bejaia	Examineur

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information

Albert Einstein

L'imagination est plus importante que la connaissance, car la connaissance se limite à tout ce que nous savons et comprenons, alors que l'imagination embrasse l'univers entier et tout ce qu'il nous faut savoir et comprendre

Albert Einstein

Le premier savoir est le savoir de mon ignorance : c'est le début de l'intelligence

SOCRATE

Discipline is the bridge between goals and accomplishment

Jim ROHN

*À mes parents,
mes meilleurs professeurs
mes amis*

*À ceux qui m'ont soutenu
dans l'ombre*

À ma famille



REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord l'URME, l'Unité de Recherche Matériaux Emergents, l'IJL, Institut Jean L'amour et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique pour avoir contribué à la réalisation et au financement et de cette thèse.

Je souhaite également remercier **BOUHELAL Said**, **RIAHI Farid**, **CHOUDER Dalila** et **BOUKERROU Amar** membres du jury de cette thèse, d'avoir accepté de lire et commenter ces travaux. Leurs remarques et suggestions judicieuses ont non seulement permis d'améliorer la qualité de cet ouvrage, mais ont aussi grandement contribué au bon déroulement de la soutenance.

Plus particulièrement, je tiens à remercier ma directrice et mon co-directeur de thèse, Professeur **DOUFNOUNE Rachida** et Mr. **PONÇOT Marc**, pour m'avoir donné ma chance sur ce sujet de thèse, pour leur patience, le temps et l'intérêt qu'ils ont accordé à ma formation doctorale. Nos réunions m'ont beaucoup apporté pour mener à bien ces travaux. Merci en particulier à Mr. **PONÇOT** pour sa disponibilité et son aide à la finalisation de ces travaux durant la période de mon stage effectué au sein de l'Institut Jean Lamour, et pour son investissement dans les corrections lors de la rédaction des publications et du manuscrit. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse Professeur **DOUFNOUNE Rachida** pour l'intérêt qu'elle a manifesté à l'égard de ces travaux, son investissement, sa confiance, ses encouragements, les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir, et son

enthousiasme communicatif aussi bien lors de la thèse elle-même que pour la partie enseignements.

J'en profite pour adresser mes sincères remerciements à tous les membres de l'*URME* et les membres de l'équipe 304 « Physique, Mécanique et Plasticité de l'Institut Jean Lamour qui m'a accueilli au cours de mon dernière stage, au personnes que j'ai pu côtoyer et qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ces travaux de recherche.

Travailler avec nos collègues « Couches minces » au sein de l'*URME* a été très enrichissant et m'a convaincue de l'importance de la pluridisciplinarité pour mener à bien des études environnementales, en particulier en ce qui concerne les revêtements à propriétés multifonctionnelles. Je voudrais aussi adresser une pensée amicale à mes collègues de bureau, et ceux que j'ai pu côtoyer plus longtemps : *BEDJAOUI Khaled, HAMMIDOUCHE Mouhamed, OUBOUZID Ahcene, SADOUN Oulid, OTMANI Lhadi, REMILA Brahim. ALANE Arezki et Oussadane aziz*. Merci pour votre soutien, pour votre complicité, et pour tous ces moments passés ensemble à se remonter le moral, mais aussi à parler (et parler, et parler ... science bien-sûr ;-)).

Enfin, je tiens à exprimer mes plus profonds remerciements à ma famille. Je ne trouve pas les mots pour dire à quel point vous m'avez porté. Mes efforts sont aussi les vôtres. Vous avez été ma force, mon soutien, mon moteur et mon refuge, tout au long de ma carrière et pas seulement pendant mon doctorat. Je dédie ce travail à mes parents, qui n'ont jamais cessé de croire en moi.

SOMMAIRE GENERALE

Introduction générale	1
✓ Le graphène, un matériau aux propriétés étonnantes :	1
✓ Vers une production à l'échelle macroscopique des feuillets d'oxyde de graphène :	2
✓ L'oxyde de graphène, un matériau intégrable à diverses échelles :	4
✓ Oxyde de graphène décoré par des nanoparticules de silicium (SiO_2), un objet d'étude au cœur de recherches scientifiques actuelles :	4
✓ Oxyde de graphène décoré par des nanoparticules de silicium (SiO_2), un système hybride d'intérêt pour développer des revêtements spécialisés :	5
Les questions abordées dans cette thèse	6
➤ Le choix des matériaux conditionne la réussite, la qualité, la pérennité et la performance du revêtement hybride ?	6
➤ Contribution à la conception de nouveaux systèmes hybrides oxyde de graphène/oxyde de silicium. À quoi peut-on attribuer les nouvelles caractéristiques de ce système ?.....	7
➤ Afin de garantir une durée de vie prolongée ? Une progression de la technologie des systèmes de protection anticorrosion et une proposition alternative innovante.	7

Chapitre I - Contexte et état de l'art

I. Des cristaux à deux dimensions (2D) : une nouvelle génération de matériaux	8
1.1. Familles de matériaux 2D et leurs propriétés.....	8
1.2. Du graphite au graphène, un matériau pour l'avenir	9
1.2.1. Le graphite	10
1.2.2. Graphène	11
1.2.3. Voies de synthèse du graphène.....	12
1.3. Des propriétés exceptionnelles.....	17
1.3.1. Surface spécifique très élevée	17
1.3.2. Un nanomatériau quasi-transparent et imperméable	17
1.3.3. Des mécaniques exceptionnelles	18
1.3.4. Conductivité thermique	18
1.3.5. Conductivité électrique	19
1.4. Des applications illimitées	20
1.5. Oxyde de graphite.....	20
1.6. Oxyde de graphène	23
1.6.1. Synthèse de l'oxyde de graphène	24
1.7. Oxyde de Graphène réduit	24
1.8. Le dioxyde de Silicium (SiO_2) : un matériau très banal dans la nature	26
1.8.1. La synthèse sol-gel de la silice	27
1.9. Architectures des nanomatériaux hybrides à base de graphène.....	28
1.10. Nanocomposites hybrides à matrice thermoplastique et thermodurcissable	30

I.1.1. Revêtements anticorrosion nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit	31
Conclusion	33

Chapitre II : Stratégies de synthèse des architectures hybrides

II.1. Introduction	34
II.2. Pourquoi les matériaux hybrides ?	34
II.3. Classification des matériaux hybrides	34
II.3.1. Les hybrides de classe I.....	35
II.3.2. Les hybrides de classe II	36
II.4. Stratégies d'élaboration des matériaux hybrides	37
II.4.1. Procédé d'élaboration des matériaux hybrides	38
II.4.2. Élaboration par voie physique	38
II.4.3. Élaboration par voie chimique	42
II.4.4. Élaboration par voie électrochimique	45
II.4.5. Incorporation de nano-objets performants inorganiques dans une matrice organique ..	
II.4.6. Des nouvelles stratégies de synthèses	47
II.4.7. Procédé sol-gel.....	48
II.5. Synthèse de nanocomposites hybrides graphène dopé par les nanoparticules de silicium	58
II.6. Propriétés des nanocomposites hybrides	60
II.6.1. Propriétés structurales et morphologiques	60
II.6.2. Propriétés physicochimiques	61
II.6.3. Propriétés optiques et optoélectroniques.....	62
II.7. Domaines d'application des hybrides organiques/inorganiques.....	62
Conclusion	63
Objectifs de ce travail de thèse	64

Chapitre III - Méthodes d'élaboration et techniques expérimentales

III.1. Introduction.....	67
III.2. Processus d'oxydation chimique du graphite	67
III.3. Identification des agents oxydants	69
III.4. Processus d'exfoliation de l'oxyde de graphite	70
III.5. Mise au point du procédé d'élaboration sol-gel.....	71
III.6. Elaboration des nanocomposites hybrides	74
III.7. Mise en forme et réalisation des échantillons d'analyse.....	76
III.8. Techniques expérimentales et instrumentation	77
III.8.1. Techniques d'analyse structurale et cristallographique	77

III.8.2. Techniques d'analyse thermique	80
III.8.3. Techniques d'analyse morphologique	82
III.8.4. Techniques d'analyse électrochimique et tensions superficielles	84
III.8.4. Techniques d'analyse mécanique	90
Conclusion	91

Chapitre IV – Oxyde de graphène/Oxyde de silicium fonctionnalisé un matériau typique pour développer des revêtements multifonctionnels hybrides

IV.1. Introduction	92
IV.2. Des nanofeuillets de l'oxyde de graphène décorés par des nanoparticules de silicium	92
IV.2.1. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	92
IV.2.2. Analyse par spectrophotométrie infrarouge FT-IR.....	94
IV.2.3. Diffusion <i>de</i> rayons X aux grands angles (WAXS)	95
IV.2.4. Spectroscopie Raman.....	97
IV.2.5. Analyse ATG-DTG.....	100
IV.2.6. Micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB)	102
IV.2.7. Microscopie confocale optique	103
IV.2.8. Distribution de la taille des particules	104
IV.2.9. Mesures de potentiel zêta	107
Conclusion	109
IV.3. Du matériau nanohybride au système nanocomposites Epoxy/Oxyde de graphène—SiO₂	110
IV.3.1 Introduction	110
IV.3.2. Analyses WAXS et SEM des composites	110
IV.3.4. Études de stabilité thermique des composites par analyse thermogravimétrique ATG/DTG.....	113
IV.3.5. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	115
IV.3.6. Essai de traction des composites	116
IV.3.7. Analyse de la microdureté.....	118
Conclusion	120
IV.4. De l'état initial à la dégradation des revêtements hybrides sur des substrats en acier doux	122
IV.4.1 Introduction	122
IV.4.2. Vers le développement d'une nouvelle génération de revêtements de protection anticorrosion	122
Conclusion	137

IV.5. Vers le développement d'une nouvelle génération de revêtements. Investigation de leurs propriétés tribologiques	139
IV.5.1. Introduction	139
IV.5.2. Le comportement tribologique des revêtements	140
IV.5.3. Essai de frottement.....	141
IV.5.4. Résistance à l'usure des revêtements	144
IV.5.5. Scratch test.....	147
Conclusion	151
Conclusion générale et perspectives	152
Production scientifique et valorisation des travaux de doctorat (conférences nationales, internationales et articles)	157
Références bibliographiques	159

TABLE DES FIGURES

Figure I.1. Représentation de la structure atomique des allotropes de carbone	2
Figure I.2. Représentation de la structure chimique de l'oxyde de graphène (OGn)	3
Figure I.3. a) maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite	10
Figure I.4. Structure bidimensionnelle en nid d'abeille des atomes de carbone dans le graphène observé par le MEB à haute résolution	11
Figure I.5. Schéma montrant le mécanisme de croissance du graphène par CVD sur le Ni.....	13
Figure I.6. Décomposition du SiC en graphène	13
Figure I.7. Clivage micromécanique du graphite	15
Figure I.8. Un film mince et transparent d'oxyde de graphène réduit observé par le MET	17
Figure I.9. Les piliers en nanotubes de carbone entre les feuilles de graphène peuvent créer des structures hybrides avec un équilibre unique de résistance, de ténacité et de ductilité dans les trois dimensions	18
Figure I.10. Illustration de la mobilité des phonons et des particules quantiques dans un feuillet de graphène.....	19
Figure I.11. Fonctions oxygénées portées par les feuillets après l'oxydation	21
Figure I.12. Structure de l'oxyde de graphène (a) et l'oxyde de graphène réduit (b)	23
Figure I.13. Illustration schématique de la procédure de préparation couche par couche de. OGn /polypyrrole/MnO	29

Figure II.1. Interactions trouvées dans les matériaux hybrides et leur résistance relative	35
Figure II.2. Représentation structurale des hybrides de classe I. (a) mélanges, (b) réseaux d'interpénétration	35
Figure II.3. Représentation structurale des hybrides de classe II. (a) blocs de construction reliés par covalence, (b) polymères connectés par covalence	36
Figure II.4. Classification des matériaux hybrides	37
Figure II.5. Relation entre les matériaux structurellement hybrides, les matériaux hybrides par liaison chimique et les matériaux fonctionnellement hybrides	37
Figure II.6. Schéma représentant le principe de création d'un dépôt ionique	39
Figure II.7. Schéma représentant le principe de la pulvérisation cathodique sous vide	41

Figure II.8. Schéma de principe du procédé de dépôt par ablation laser	42
Figure II.9. Classification des procédés par voie chimique.....	42
Figure II.10. Techniques de dépôt (a) dip et (b) spin coating	44
Figure II.11. Schéma de principe de la technique d'électrodéposition	45
Figure II.12. Illustration schématique de la stratégie de synthèse « ship-in-a-bottle »	47
Figure II.13. Illustration schématique de la stratégie de synthèse " Twin polymerization"	48
Figure II.14. Représentation du mécanisme d'hydrolyse du TEOS dans le cas d'une catalyse acide	51
Figure II.15. La réaction inverse de l'hydrolyse	51
Figure II.16. Représentation du mécanisme d'hydrolyse du TEOS dans le cas d'une catalyse basique	52
Figure II.17. Mécanisme réactionnel d'alcoxolation.....	53
Figure II.18. Réaction inverse de l'alcoxolation	53
Figure II.19. Mécanisme réactionnel d'oxolation.....	53
Figure II.20. La réaction inverse de l'oxolation	54
Figure II.21. Réaction d'échange de groupements alcool	55
Figure II.22. Illustration schématique de deux matériaux hybrides à base de graphène modifiés par la porphyrine via des liaisons covalentes	60
Figure II.23. Comportements mécaniques et morphologiques d'un nanocomposite caoutchouc naturel/graphène	61
Figure II.24. Microcapsules fabriquées à partir de la paraffine et de l'OGn comme matériaux à changement de phase	61

Figure III.1. Méthodes de purification et de dispersion des OGn dans l'eau et les solvants organiques.....	68
Figure III.2. La réaction chimique qui peut avoir lieu entre le H ₂ SO ₄ e KMnO ₄	70
Figure III.3. Schéma des différentes méthodes d'exfoliation de l'OGt (sonication, homogénéisation et un cisaillement cylindrique)	71
Figure III.4. Représentation schématique de la réaction chimique du TEOS/A—1100 et TEOS/Z—6020 avec les nanofeuillets d'OGn	72
Figure III.5. Schéma représentatif de la procédure de synthèse des nanohybrides préparées par la méthode sol-gel in situ	74

Figure III.6. Procédé de mise en forme des échantillons.....	76
Figure III.7. Représentation les étapes suivies pour élaborer les revêtements époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiO ₂ sur des pièces métalliques	77
Figure III.8. Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes. et : électrode de travail ET, ER : électrode de référence, CE : contre électrode	85
Figure III.9. Circuits équivalent utilisées dans étude pour modéliser le comportement électrochimique du système Electrolyte-Revêtement-Substrat	86

Figure IV.2.1. Spectres d'absorption UV-Vis de (a) OGN, (b) SiO ₂ , (c) OGN—SiA et (d) OGN—SiZ	63
Figure IV.2.2. Spectres d'absorption FT-IR de (a) Graphite, (b) OGN, (c) OGN—SiA et (d) OGN—SiZ	97
Figure IV.2.3. Diffractogramme des rayons X (WAXS) du graphite, OGN, OGN—SiA et OGN—SiZ hybride	97
Figure IV.2.4. Spectre Raman du graphite ordonné	98
Figure IV.2.5. Schéma des vibrations atomiques correspondant au mode de vibration G et D des matériaux graphitiques.....	99
Figure IV.2.6. Spectres Raman de (a) OGN, (b) OGN—SiA et (c) OGN—SiZ	100
Figure IV.2.7. Représentation les courbes de perte de masse (ATG) de (a) graphite, (b) OGN, (c) OGN—SiA et (d) OGN—SiZ	101
Figure IV.2.8. Courbes DTG de (a) graphite, (b) OGN, (c) OGN—SiA et (d) OGN—SiZ	102
Figure IV.2.9. Images SEM de (a) graphite, (b) OGN, (c) OGN—SiA (d) OGN—SiZ	103
Figure IV.2.10. Analyse par microscopie confocale optique de (a) GO, (b) OGN—SiA et (c) OGN—SiZ	105
Figure IV.2.11. Mesures de la distribution de taille des particules (a) OGN, (b) OGN—SiA et (c) OGN—SiZ	107
Figure IV.2.12. Mesures de potentiel zêta des particules (a) OGN, (b) OGN—SiA et (c) OGN—SiZ	109
Figures IV.3.1. Spectres WAXS de (a) époxy, (b) époxy/OGn et (c) revêtement composite epoxy/OGn—SiZ.....	112
Figures IV.3.2. Images MEB de (a) époxy, (b) époxy/OGn et (c) époxy/OGn—SiZ composites	113

Figures IV.3.3. Courbes ATG de (a) époxy, (b) époxy/OGn et (c) composite époxy/OGn—SiZ	114
Figures IV.3.4. Courbes DTG de (a) époxy, (b) époxy/OGn et (c) Composite époxy/OGn—SiZ	115
Figures IV.3.5. Thermogramme DSC des composites (a) époxy, (b) époxy/OGn et (c) époxy/OGn—SiZ	117
Figures IV.3.6. Courbes de traction de l'époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ	119
Figure IV.3.7. Variation de la micro-indentation des différentes compositions époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ	121
Figure IV.4.1. Images de angle de contact d'une gouttelette d'eau sur les surfaces revêtues (a) matrice époxy pure, (b) époxy/OGn et (c) époxy/OGn—SiZ	125
Figure IV.4.2. Valeurs du potentiel de circuit ouvert (OCP) pour les échantillons époxy pur, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ après immersion pendant 1, 7 et 14 jours dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse	127
Figure IV.4.3. Diagrammes de Nyquist (a1), de Bode (b1) et diagrammes de phase (c1) obtenus à partir de l'analyse SIE des revêtements composites ; Epoxy pure, Epoxy/OGn et Époxy/OGn—SiZ après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse. (a) Circuit équivalent des différents échantillons	127
Figure IV.4.4. Diagrammes de Nyquist (a2), de Bode (b2) et diagrammes de phase (c2) obtenus à partir de l'analyse SIE des revêtements composites ; Epoxy pure, Epoxy/OGn et Époxy/OGn—SiZ après 7 jours d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse. (b) Circuit équivalent des différents échantillons	128
Figure IV.4.5. Diagrammes de Nyquist (a3), de Bode (b3) et diagrammes de phase (c3) obtenus à partir de l'analyse SIE des revêtements composites ; Epoxy pure, Epoxy/OGn et Epoxy/OGn—SiZ après 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse. (b, c) Circuit équivalent des différents échantillons	129
Figure IV.4.6. Variation de la valeur de $ Z _{0,01}$ Hz pour les substrats époxy pure, d'époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ pendant l'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse	130
Figure IV.4.7. Valeurs de l'indice d'endommagement du revêtement pour les différents systèmes de revêtement après 1, 7 et 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse	131
Figure IV.4.8. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtue et les revêtements après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl	133
Figure IV.4.9. Surface délaminée observée à différents temps d'immersion de (a) époxy pur, (b) époxy/OGn et (c) revêtement composite époxy/OGn—SiZ	135

Figure IV.4.10. Voies de diffusion proposées des molécules de H ₂ O pour la protection contre la corrosion dans (a) un revêtement époxy pur, (b) un composite époxy/OGn et (c) un composite hybride époxy/OGn—SiZ	138
Figure IV.5.1. Dispositif d'évaluation de l'usure et du frottement d'un revêtement	141
Figure IV.5.2. Les phénomènes mis en jeu en tribologie dans le cas d'un contact frotteur fixe et un substrat revêtu en rotation	142
Figure IV.5.3. Représentation de l'évolution du coefficient de frottement des revêtements Epoxy, Epoxy/OGn et Epoxy/OGn—SiZ en fonction de la distance parcourue par la bille sur les substrats	143
Figure IV.5.4. Valeurs du coefficient de frottement des revêtements composites.....	144
Figure IV.5.5. Principaux comportements d'usure : a) abrasive, b) adhésive, c) fatigue et d) tribocorrosion	145
Figure IV.3.6. Taux d'usure des différents types de revêtements	147
Figure IV.5.7. Émission acoustique, profondeur de pénétration et la position de l'indenteur pour le revêtement époxyde	150
Figure IV.5.8. Émission acoustique, profondeur de pénétration et la position de l'indenteur pour le revêtement époxy/OGn	150
Figure IV.5.9. Émission acoustique, profondeur de pénétration et la position de l'indenteur pour le revêtement époxy/OGn—SiZ	151

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Comparaison des solvants utilisés pour l'exfoliation directe du graphite en phase liquide	15
Tableau I.2. Voies de synthèse de l'oxyde de graphène	16
Tableau I.3. Les principales propriétés d'un nanofeuillet de graphène	19
Tableau I.4. Différentes méthodes d'oxydation chimique du graphite	22
Tableau I.5. Les différentes réductions chimiques possibles de l'oxyde de graphène	25

Tableau II.1. Charges partielles positives $\delta(M)$ de quelques alcoxydes métallique	56
Tableau II.2. Les temps de gélification de la molécule de TEOS en fonction du catalyseur utilisé (acide ou basique) à température ambiante	57

Tableau III.1. Les réactifs chimiques de base utilisés dans la synthèse de l'oxydation de graphite	67
Tableau III.2. Quelques conditions (stoechiométriques et temps) utilisées dans les réactions d'oxydation du graphite	69
Tableau III.3. Origines des molécules organosilanes de base utilisés dans la synthèse sol-gel	72
Tableau III.4. Représentation les paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel	73
Tableau III.5. Caractéristiques de la résine époxyde utilisée	76
Tableau IV.2.1. Taille des cristaux et distances interlamellaire des particules synthétisées OGN, OGN-SiA et OGN-SiZ	97
Tableau IV.3.1. Caractéristiques mécaniques (E, σ et ϵ) des composites élaborés	113
Tableau IV.3.2. Valeurs de la microdureté et de la profondeur de pénétration de l'indenteur Vickers sur les revêtements	120
Tableau IV.4.1. Paramètres de polarisation pour les échantillons d'acier nu, époxy, époxy/OGN et époxy/OGN-SiZ immergés dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse	133

TABLE DES ABREVIATIONS

(2D),	Forme bidimensionnelle	(ECT),	Electrodes conductrices transparentes
(OGn),	L'oxyde de graphène	(SBR),	Styrène Butadiène Rubber
(SiO ₂),	Nanoparticules de silicium	(Mn ₂ O ₇),	l'heptoxyde de dimanganèse
(TiO ₂),	Dioxyde de titane	(NaOH),	Hydroxyde de sodium
(ZnO),	Oxyde de zinc	(ATG),	Analyse thermogravimétrique
(h-BN),	Nitrure de bore hexagonal	(ATD),	Analyse thermique différentielle
(MoS ₂),	Disulfure de molybdène	(DSC),	Calorimétrie différentielle à balayage
(WSe ₂),	Diséléniure de tungstène	(MEB),	Microscopie électronique à balayage
(Si),	Le silicène	(Tafel),	Polarisation potentiodynamique
(Ge),	Le germanène	(EIS),	Spectroscopie d'impédance électrochimique
(Sn),	Le stanène	(CEE),	Circuits électriques équivalents
(CVD),	Chemical Vapor Deposition	(ECS),	Electrode au calomel saturé
(PECVD),	(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)	(PCO),	Potentiel de circuit ouvert
(SiC),	Carbure de silicium	(CA),	Courant alternatif
(PVP),	Polyvinylpyrrolidone	(Lc),	Charge critique
(NMP),	N-Méthylpyrrolidone	(Fz),	La force normale
(OGnR),	Oxyde de graphène réduit	(Fx),	La force tangentielle
(BET),	Brunauer-Emmett Teller	(WAXS),	Diffusion de rayons X aux grands angles
(OGt),	Oxyde de graphite	(E),	Module d'Young
(MET),	Microscopie Électronique en Transmission	(StW24),	Acier doux
(DRX),	Diffraction des rayons-X	(Tg),	Température de transition vitreuse
(RAMAN),	Spectroscopie Raman	(APTS),	3-aminopropyl-triéthoxysilane
(FT-IR),	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	(TEOS),	Orthosilicate de tétraéthyle
(XPS),	Spectroscopie photoélectrique X	(Z-6020),	N(β-aminoethyl)-γ-aminopropyltriméthoxysilane
(KMnO ₄),	Permanganate de potassium	(A-1100),	γ-aminopropyltriéthoxysilane
(H ₂ SO ₄),	Acide sulfurique	(PMMA),	Polyméthacrylate de méthyle
(ClO ₂),	Dioxyde de chlore	(PLD),	Pulsed Laser Deposition,
(HNO ₃),	Acide nitrique	(PDMS),	Polydiméthylsiloxane
(NaNO ₃),	Nitrate de sodium	(NR),	Caoutchouc naturel
(H ₂ O ₂),	Eau oxygénée	(SEM),	Scanning electron microscopy
(PI),	Polyimide		

INTRODUCTION GÉNÉRAL

Comme le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'hydrogène, le carbone joue un rôle important dans l'émergence de la vie sur la Terre comme nous la connaissons aujourd'hui [1].

Le graphène, un matériau aux propriétés étonnantes :

Le carbone présente une variété de propriétés structurales et électroniques intéressantes en raison de sa tendance à former des carbones hybridés sp^2 et sp^3 . Cela donne lieu à une série de propriétés physiques particulières. Le terme graphène a été inventé pour la première fois par **H. P. Boehm et al.** en 1964, pour décrire une seule feuille de carbone [2]. Il est intéressant de noter que cette forme bidimensionnelle (2D) du graphite avait été obtenue il y a plusieurs décennies, mais ce n'est qu'à partir de 2004, avec les progrès de la nanofabrication, que ses propriétés uniques sont devenues accessibles aux expérimentateurs. Le graphène peut être considéré comme un élément de base pour les matériaux graphitiques de toutes dimensions. Il peut être enveloppé pour former un objet à zéro dimension, un fullerène, ou un objet à une dimension, un nanotube, ou empilé pour former un objet à trois dimensions, le graphite, comme le montre la **Figure I.1**, ce qui donne lieu à une série d'allotropies chacune ayant des propriétés physicochimiques extraordinaires. À partir de 2010, les travaux de **A. Geim** et **K. Novoselov**, portant sur l'isolation de multifeuillets et monofeuillet de graphène à l'aide d'un ruban adhésif, une méthode connue depuis lors sous le nom de « méthode du scotch », suscitent un engouement très important lié aux excellentes propriétés mécaniques, électriques et thermiques de ce nouveau nanomatériau. Grâce à ses propriétés non conventionnelles, le graphène est devenu, depuis 2010, une matière première d'un intérêt scientifique intense [3].

Aujourd'hui, l'ère industrielle a vu l'essor du développement et de l'insertion de cet élément au cœur des applications technologiques en raison des différentes façons dont les atomes de graphène forment les liaisons chimiques.

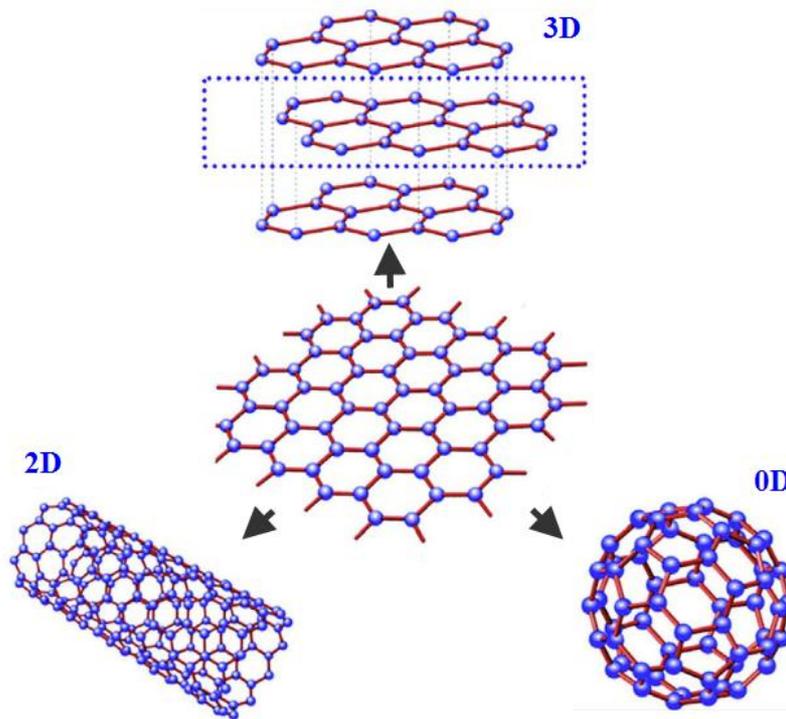


Figure I.1. Représentation de la structure atomique des allotropes de carbone [4]

Vers une production à l'échelle macroscopique des feuillets d'oxyde de graphène :

L'oxyde de graphène (OGn), qui est la forme oxydée du graphène, suscite actuellement beaucoup d'intérêt en raison de ses propriétés chimiques, optiques et électroniques uniques qui le rendent adapté à un large éventail d'utilisations, notamment les supercondensateurs, les piles solaires, les piles à combustible, les batteries au lithium, la biomédecine, les nanocomposites polymères. Il présente plusieurs groupes de surface contenant de l'oxygène, principalement des fragments d'acide carboxylique ($-\text{COOH}$) sur les bords de la couche ainsi que des groupements époxydes ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) et hydroxyles ($-\text{OH}$) sur le plan basale du graphène (**Figure I.2**). De plus, les groupes hydroxyles peuvent se lier pour former des groupes époxy, ce qui conduit à un tétraèdre déformé. Cela provoque la courbure du réseau cristallin de graphène. Par conséquent, certaines caractéristiques des Ogn diffèrent de celles du graphène. Les groupes oxygénés de surface de l'OGn augmentent la distance entre les feuillets, ce qui renforce sa capacité à insérer de nouvelles substances entre les espaces interfoliaires. En revanche, les groupements attachés et les défauts structuraux du réseau modifient la structure électronique et agissent comme des centres de diffusion qui réduisent la mobilité des électrons. C'est pourquoi il s'agit généralement d'un matériau isolant. De plus, il présente la biocompatibilité, une capacité de fonctionnalisation de la surface, amphiphile et une transformabilité unique en milieu aqueux

[5]. Ainsi, après un traitement de sonication en solutions aqueuses, il s'exfolie directement, ce qui conduit à des suspensions colloïdales. La présence des fonctionnalités de l'oxygène fait également de l'OGn un bon candidat pour les applications liées à l'environnement comme le traitement des eaux usées et la purification de l'eau pour éliminer les polluants tant inorganiques qu'organiques, y compris les hormones ou les antibiotiques. L'OGn est également largement utilisé pour la synthèse d'un certain nombre de produits dérivés destinés à être utilisés dans des applications environnementales, pharmaceutiques et énergétiques [6].

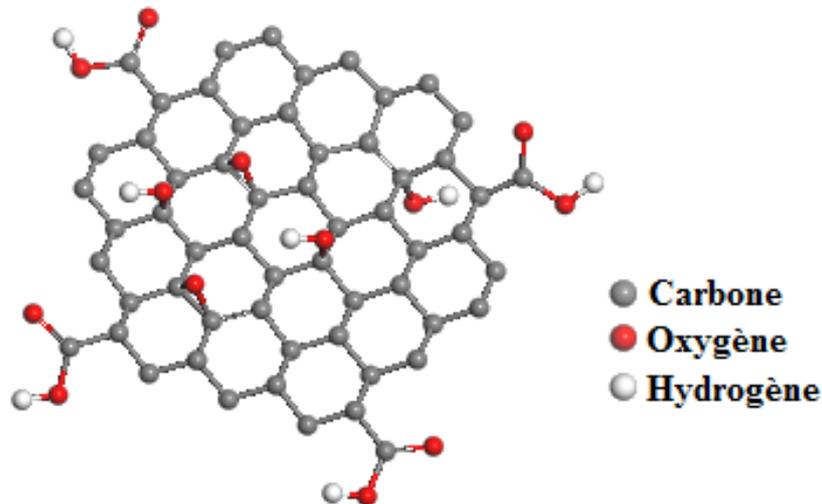


Figure I.2. Représentation de la structure chimique de l'oxyde de graphène (OGn) [7]

L'ajustement du niveau d'oxydation serait utile pour la conception des feuillets d'OGn ayant des propriétés structurales, électriques, mécaniques, thermiques et optiques adaptées. Par exemple, la bande d'énergie interdite des OGN augmente de manière linéaire tout en diminuant le rapport C/O, ce qui constitue un moyen ancien mais encore très efficace de régler les propriétés optiques des matériaux à base d'oxyde de graphène. D'autre part, à mesure que le degré d'oxydation augmente, le module de Young et la résistance mécanique diminuent de manière monotone en raison de la rupture du réseau de carbone sp^2 et de la diminution de la stabilité énergétique de l'OGn. Cependant, l'augmentation du niveau d'oxydation de l'OGn pourrait être bénéfique pour améliorer les propriétés mécaniques des nanocomposites, en particulier dans le cas de matrices impliquant des groupes oxygénés comme le chitosane, le polyamide et la résine époxyde. Dans ces cas, la résistance mécanique a été renforcée par l'augmentation du degré d'oxydation en raison des interactions de liaison hydrogène plus fortes entre les feuilles d'OGn et les matrices polymériques, et l'interphase chimique plus élevée sur laquelle a lieu une action chimique plus étendue. D'autres propriétés, dont la capacité

thermique, la conductivité thermique et la capacité de conductivité électrique pourraient également être adaptées en modifiant le degré d'oxydation [7,8].

L'oxyde de graphène, un matériau intégrable à diverses échelles :

Parallèlement à l'exploration des propriétés uniques des feuilles d'oxyde de graphène isolées, le développement de nouvelles architectures plus avancées, appelées systèmes hybrides à base d'oxyde de graphène, combinant l'OGn avec d'autres matériaux et d'autres structures, a récemment stimulé des efforts intenses. La motivation est de combiner des fonctionnalités multiples et, dans certains cas, d'en réaliser de nouvelles. Les interfaces jouent un rôle de premier plan dans ces systèmes hybrides. Une approche pertinente, sur la voie de la compréhension détaillée de ce rôle, est l'étude de systèmes avec des interfaces bien définies, comme dans le cas de l'oxyde de graphène de haute qualité en contact avec des surfaces d'un oxyde métallique. Un certain nombre des oxydes métalliques présentant des propriétés intéressantes peuvent servir à la fois de support et de résistance. Ils offrent la possibilité de préparer des systèmes fonctionnels hybrides oxyde de graphène/oxyde métallique [9].

L'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules de silicium (SiO_2), un objet d'étude au cœur de la recherche scientifique actuelle :

Il convient de noter que de nombreux groupes de recherche ont proposé des nanomatériaux hybrides à échelle multiple combinant au moins deux formes différentes, dont les avantages pourraient être combinés pour obtenir des architectures spécifiques et des propriétés adaptatives. Compte tenu de la structure unique et des propriétés supérieures des feuillets d'OGn, de nombreuses nanostructures hybrides multifonctionnelles d'OGn et d'autres types de particules, telles que la silice, le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) et l'alumine (Al_2O_3) ont déjà été étudiées. La structure unique des nanoparticules hybrides peut rendre inattendue l'amélioration des propriétés des matériaux hybrides à base d'OGn. En outre, les nanoparticules inorganiques, qui sont uniformément fixées sur la surface des feuillets, contribuent à obtenir une dispersion homogène dans le polymère et à améliorer la compatibilité interfaciale.

L'association d'oxyde de graphène et de nanoparticules de silicium (SiO_2), formant des structures hybrides, a des propriétés physicochimiques uniques et supérieures qui sont nettement avantageuses pour divers domaines d'application. Une grande variété de systèmes hybrides à base de graphène/ SiO_2 peut être obtenue. Les matériaux peuvent être déposés soit

directement, soit par une méthode de synthèse et de décoration à plusieurs étapes, comme cela a été montré par différents auteurs. Ces approches se sont révélées efficaces pour modifier les propriétés de l'oxyde de graphène, ou en modifiant celles des matériaux au contact avec le graphène. Cependant, ces approches sont cruciales, car il est difficile de contrôler la taille, la répartition et l'emplacement des nanoparticules sur les feuillets d'OGn et aussi de contrôler la morphologie et le rapport de décoration du matériau final obtenu. L'aspect le plus fascinant à propos de ce matériau hybride est sûrement la nature de ses interactions chimiques covalentes. De nombreux phénomènes pouvant être observés dans ce matériau sont des conséquences de cette association hybride [9,10].

L'oxyde de graphène décoré par des nanoparticules de silicium (SiO₂), un système hybride intéressant pour développer des revêtements spécialisés :

Depuis quelques décennies, la corrosion est un sujet majeur de la recherche scientifique en raison des coûts d'entretien et de réparation qu'il engendre. De nombreuses études ont été et sont encore menées afin de comprendre les différentes formes de corrosion. Toutes ces recherches sont fondamentales, afin de trouver un moyen de préserver l'intégrité des structures métalliques lorsqu'elles sont parfois utilisées dans des environnements agressifs.

Dans de nombreux domaines, et particulièrement dans les secteurs maritime, aérospatial et aéronautique, la corrosion est un problème majeur qui engendre d'importants coûts de maintenance et de réparation. Il est donc crucial de protéger les pièces soumises à des environnements agressifs. La lutte contre un phénomène naturel tel que la corrosion est certainement l'un des défis les plus importants, si ce n'est le plus important, que l'industrie doit relever aujourd'hui. Un moyen efficace a été trouvé et utilisé depuis le début du XX^e siècle, impliquant le chrome hexavalent dans la conversion des revêtements. Cependant, les chromates doivent être interdits en raison de leur cancérogénicité et à ce jour aucun ne pourrait comparer ou bien égaler l'efficacité des chromates pour la protection contre la corrosion [11].

Par conséquent, diverses stratégies ont été développées pour contrôler le phénomène de corrosion. Des techniques électrochimiques telles que l'utilisation de la protection cathodique, le traitement de surface, les inhibiteurs de corrosion verte et des revêtements protecteurs. En particulier, les revêtements organiques, y compris les revêtements époxy, ont été largement utilisés pour prévenir la corrosion des structures métalliques dans l'industrie moderne due aux caractéristiques remarquables de ce type de revêtements tels que : une densité de réticulation élevée, une bonne stabilité dimensionnelle, une excellente adhérence sur divers substrats, une

résistance mécanique élevée, une excellente résistance électrique, une stabilité chimique et thermique élevée et un faible coût.

Cependant, l'inhibition de la corrosion au moyen de ces revêtements organiques à base de résine époxy pur présente encore quelques inconvénients, tels que : une faible ductilité à température ambiante, une faible résistance mécanique (chocs), la présence de micropores pendant le processus de fabrication et la perméabilité des agents corrosifs, c'est-à-dire l'oxygène, l'eau et des ions de chlorure à l'interface revêtement/métal. L'adhérence est alors perdue, et le substrat s'est détérioré.

Les revêtements organiques à base de résine époxyde sont alors l'une des approches prometteuses pour résoudre ces problèmes. En outre, ces dernières années, des efforts considérables dans ce sens ont été déployés pour mettre en évidence les performances de ces revêtements, notamment le système de revêtement organique et le système de revêtement hybride qui combinent la nouveauté des fonctionnalités organiques et inorganiques [12,13].

LES QUESTIONS ABORDÉES DANS CETTE THÈSE

L'étude des systèmes hybrides mentionnés ci-dessus soulève un certain nombre de questions, dont certaines sont communes, d'autres non, que je résume brièvement ici :

Développer une synergie entre les différents thèmes abordés ?

Cette thèse de recherche est caractérisée par les nombreuses passerelles qui ont pu être établies entre la chimie d'oxydation et de réduction des atomes de carbone, l'assemblage des nano-objets organiques-inorganiques, l'élaboration des composites à matrice organique et des domaines très variés (la synthèse, les nano-objets, les matériaux, les revêtements, l'électrochimie, etc.).

Le choix des matériaux conditionne-t-il la réussite, la qualité, la pérennité et la performance du revêtement hybride ?

Aujourd'hui se pose une question fondamentale sur le futur des matériaux avancés. De plus en plus, leurs processus de fabrication et les circonstances dans lesquelles les matériaux intègrent de nouvelles fonctionnalités a toujours attiré l'attention des chercheurs dans le monde entier. En parallèle, une nouvelle catégorie de matériaux à fort potentiel a émergé : les matériaux bidimensionnels (2D). Ces matériaux, dont le fer de lance est le graphène, offrent de nouvelles propriétés inégalées.

Contribution à la conception de nouveaux systèmes hybrides oxyde de graphène/oxyde de silicium. À quoi peut-on attribuer les nouvelles caractéristiques de ce système ?

Combiner des éléments organiques et inorganiques apparaît comme une méthode innovante pour obtenir des matériaux hybrides multiphasiques. En effet, ces deux classes d'éléments (oxyde de graphène/oxyde de silicium) ont en général des propriétés physicochimiques complémentaires qui pourraient, une fois réunies, mener à la constitution de nouvelles classes de matériaux avec de nouvelles caractéristiques. Ces nouvelles propriétés découlent, d'une part, de la synergie créée entre les deux phases, aussi de la taille et de la morphologie de ces dernières (oxyde de graphène/oxyde de silicium), ainsi que de la nature de leurs interactions.

Afin de garantir une durée de vie prolongée ? Une progression de la technologie des systèmes de protection anticorrosion et une proposition alternative innovante.

L'agressivité du milieu naturel peut effectivement engendrer de nombreux dommages sur les structures et les installations métalliques. Ces usures sont néfastes et aussi dangereuses du point de vue de la sécurité. La nécessité d'avoir recours à une maintenance régulière est liée à la durabilité des matériaux et à la méthode de protection utilisée. L'entretien des pièces métalliques et des installations est donc primordial, même lorsque celles-ci sont difficilement accessibles.

Dans ce contexte, la protection des surfaces métalliques contre la corrosion peut être assurée via l'application d'un système de revêtements. Dans ce cas, il est possible d'augmenter leurs performances anticorrosion par des couches de revêtement hybride adapté. Cette couche hybride permet d'améliorer l'adhérence entre la surface métallique (substrat) et le revêtement et d'augmenter la durabilité du système complet. Dans cette optique, ce travail vise à évaluer et à développer de nouveaux types de revêtement hybride sur des surfaces métalliques d'acier doux destinés aux différents types d'environnements rencontrés.

Chapitre I - CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART

DES CRISTAUX À DEUX DIMENSIONS (2D) : UNE NOUVELLE GÉNÉRATION DE MATÉRIAUX

I.1. Familles de matériaux 2D et leurs propriétés

Les matériaux « 2D » encore appelés « les matériaux lamellaires » sont des matériaux constitués de feuillets monoatomiques ayant des interactions faibles entre eux. Le matériau 2D le plus étudié ces dernières années est le graphène. Des nanofeuillets d'atomes de carbone sp^2 présentent une résistance thermique, mécanique, une flexibilité et une conductivité électrique exceptionnelles. Les propriétés spectaculaires des électrons dans le graphène ont fortement attiré l'attention de la communauté scientifique, ce qui explique que le prix Nobel des physiciens **A. Geim** et **K. Novoselov** en 2010, six ans seulement après leurs premières expériences sur ce matériau à base du carbone. Les deux chercheurs ont réalisé leur premier nanomatériau 2D. Ils sont parvenus à isoler cette couche monoatomique de carbone à l'aide d'un crayon et d'un simple ruban adhésif [3].

Comme le carbone, le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est aussi appelé graphite blanc, car il présente une structure cristallographique quasiment identique à celle du graphite avec des paramètres de mailles très proches. Les liaisons entre les plans atomiques sont des liaisons faibles du type Van der Waals, ce qui permet d'isoler des nanofeuillets composés de deux, trois ou quatre plans ayant des propriétés différentes les uns des autres. Grâce à ses excellentes propriétés, le nitrure de bore hexagonal (h-BN) pourrait être utilisé dans de nombreux domaines d'application, dans des systèmes tribologiques pour son faible coefficient de frottement, en optique comme guide d'onde pour son indice ou en électronique comme isolant et conducteur thermique. Sa bonne tenue en température liée à sa résistance chimique sous oxydation permettrait également de préserver des pièces métalliques sollicitées à haute température en atmosphère oxydante dans le domaine de l'aéronautique, par exemple [14].

Il existe d'autres nanomatériaux bidimensionnels, on retrouve les argiles ou bien la famille des phyllosilicates (montmorillonite, kaolinite et le talc, etc.). Ce sont des minéraux argileux qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques et chimiques des composites, ils sont surtout présents dans les sols, et particulièrement dans la sorption des éléments chimiques ou de molécules.

Récemment, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels a vu le jour : il s'agit des monocouches de dichalcogénures de métaux de transition (MX_2), tels que le disulfure de molybdène (MoS_2) ou le diséléniure de tungstène (WSe_2), mais aussi MoTe_2 , WTe_2 , NbS_2 , NbSe_2 , etc. Des semi-conducteurs de trois atomes d'épaisseur dont un feuillet est composé de deux plans atomiques d'un chalcogène X, séparés par un plan atomique d'un métal de transition M. Ces nanofeuillets peuvent être facilement détachés du cristal massif puisque les MX_2 , comme le graphite, sont naturellement constitués d'un empilement de monocouches liées entre elles par des forces faibles (les forces de van der Waals). L'intérêt de ces nanocouches est qu'elles possèdent des propriétés intrinsèques très prometteuses dans les domaines de l'optique, de l'électronique, de la catalyse et des biocapteurs, ainsi que leurs propriétés électroniques évoluent en fonction du nombre de couches [15,16].

Le silicène, le germanène et le stanène (Si, Ge et Sn) sont des cristaux monoatomiques bidimensionnels, dont la structure est analogue à celle du graphène (structures en nid d'abeille). Ces cristaux 2D ont des propriétés de transport électron très particulières qui permettront le développement de futurs dispositifs électroniques à des tailles nanométriques [17,18].

Très récemment, un groupe de chercheurs de l'université de Fudan, à Shanghai en Chine, ont découvert un nouveau matériau 2D appelé phosphorène. Ils ont réussi à isoler quelques monocouches de phosphorène à partir de cristal massif du phosphore noir par exfoliation mécanique. L'étude de ce nouveau matériau bidimensionnel (2D) montre des propriétés optoélectroniques remarquables, notamment un gap accordable en fonction du nombre de couches atomiques et une forte mobilité des porteurs de charge [19].

Une récente synthèse d'un nouveau matériau 2D nanostructuré qu'on appelle aujourd'hui le borophène a été réalisée. Ce matériau présente, d'une part, des propriétés mécaniques très élevées et une grande stabilité chimique et d'autre part, de bonnes propriétés thermoélectriques et une excellente conductivité [20].

Les propriétés et le caractère bidimensionnel de ces nouveaux matériaux offrent des perspectives de recherche très nouvelles.

1.2. Du graphite au graphène, un matériau pour l'avenir

Non seulement le graphène est le plus fin des matériaux, mais il présente une structure de bande unique et un autre atout majeur : celui d'être un matériau 2D réalisable à grande échelle, ouvrant

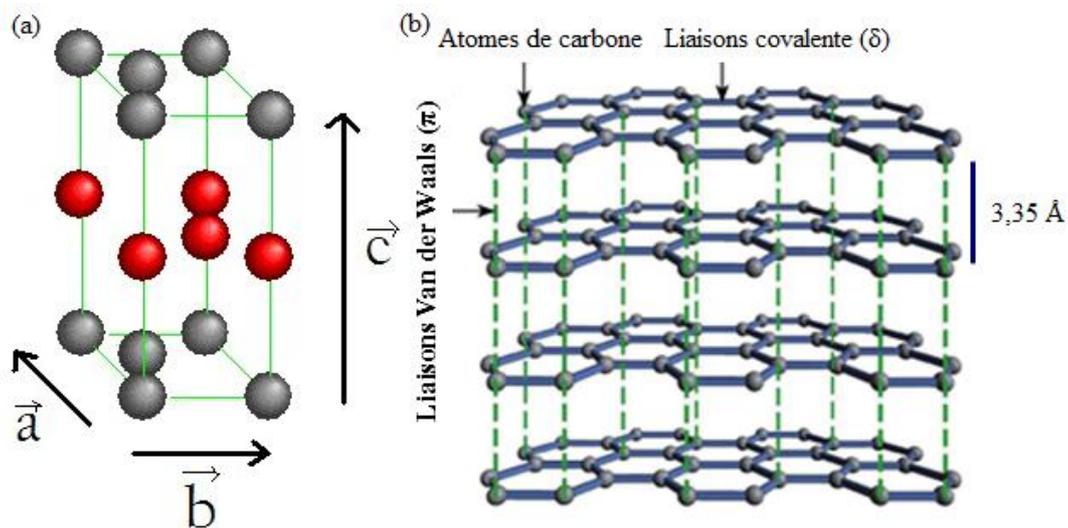
ainsi des perspectives sur sa potentielle exploitation et utilisation industrielle. En plus, il présente des propriétés chimiques et physiques inhabituelles [21].

I.2.1. Le graphite

Les matériaux à base de carbone sont connus par l'Homme depuis des siècles sous leurs formes les plus courantes comme le diamant, le graphite ou encore le charbon.

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur et la plus commune. Sa structure cristalline a été identifiée par John Desmond en 1924 (par analyses DRX). Dans la nature, les ressources de graphite se situent en Chine et à Madagascar. Il se présente sous forme de plaquettes polycristallines. Le graphite est un matériau bidimensionnel minéral qui possède une forme lamellaire dont les plans sont espacés de 3,35 Å et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone où chaque atome est lié à trois voisins dans une structure en nid d'abeilles. Les interactions au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons interfoliaires sont de type Van der Waals, ce qui rend le graphite facile à effeuiller.

En raison de sa structure lamellaire qui en fait un matériau anisotrope, ainsi que l'arrangement relatif des plans selon l'axe $a \rightarrow$, $b \rightarrow$ ou l'axe $c \rightarrow$ (Figure I.3) cela donne lieu à l'existence de variétés différentes de graphite avec différentes propriétés.



Le graphite peut également être synthétisé par un traitement thermique à partir d'un matériau carboné graphitisable dans un four à une température de 2000-2500 °C (graphitisation). C'est le cas par exemple des noirs de carbone [2]. Du graphite synthétique où bien du graphite pyrolytique peut enfin être obtenu par craquage d'hydrocarbures à haute pression et haute

température. Ce matériau bidimensionnel à base de carbone présente une faible mosaïcité et une grande qualité cristalline [22,23].

I.2.2. Le graphène

Un feuillet isolé du graphite est appelé « graphène ». L'exfoliation du graphite en feuillets bidimensionnels (2D) de graphène a mis au jour un matériau remarquable par sa forme, sa taille et ses propriétés physiques, mécaniques, chimiques et électroniques exceptionnelles [24].

Pour la première fois en 2004, **A. Geim** et **K. Novoselov**, grâce à une simple exfoliation mécanique de graphite en utilisant un ruban adhésif, ont pu obtenir et caractériser ce matériau ultime constitué, idéalement, d'une unique couche d'atomes de carbone. Cela leur a valu d'obtenir le prix Nobel de Physique en 2010 [3]. On peut noter que dans la même période (en 2004), **S. Berger**, a obtenu trois feuillets de graphène élaborés différemment, par croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [25].

Donc le graphène n'existe pas dans la nature, il s'agit plus précisément de nanofeuillet constitué d'un squelette de carbone sp^2 et qui a une épaisseur d'un atome. Chaque atome de carbone est séparé d'une distance de 0,142 nm et possède une orbitale π qui contribue à former un réseau d'électrons délocalisés (**Figure I.4**). par conséquent, les interactions interfaciales de Van der Waals qui exercent entre les plans tendent toujours à reformer le graphite [26].

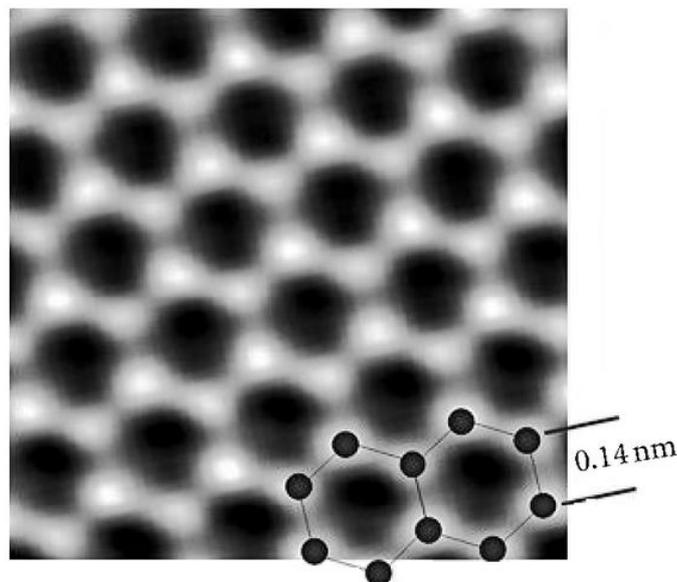


Figure I.4. Structure bidimensionnelle en nid d'abeilles des atomes de carbone dans le graphène observée par le MEB à haute résolution [27]

I.2.3. Voies de synthèse du graphène

De très nombreuses voies de synthèse ont été réalisées afin d'approfondir les connaissances sur ce matériau bidimensionnel dans des domaines scientifiques très variés comme la chimie, la physique et la science des matériaux. Toutes ces voies de synthèse peuvent être séparées en deux approches : l'approche bottom-up et l'approche top-down et chacune de ces voies présentent des avantages et des inconvénients. Elles sont brièvement décrites ci-après.

I.2.3.1. Voies de synthèse : bottom-up

Les processus de synthèse du graphène, dits bottom-up, impliquent la préparation directe de ce nanomatériau à partir de différentes sources carbonées et avec une variété de techniques expérimentales telles que :

- ✓ Méthode de dépôt de vapeur chimique (CVD) ;
- ✓ Décomposition du carbure de silicium SiC ;
- ✓ Décharge d'arc ;
- ✓ Conversion chimique ;
- ✓ Réduction de CO ;
- ✓ Ouverture de nanotube de carbone ;
- ✓ Autoassemblage de surfactants.

Ces voies de synthèse présentent généralement l'intérêt commun de fournir un graphène de bonne qualité avec une large taille latérale et sans défauts structuraux, mais les faibles quantités de feuillets de graphène ne sont toutefois pas transposables à une production industrielle.

A. La méthode de dépôt de vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition « CVD »)

Cette méthode consiste à déposer du carbone sur un substrat métallique principalement nickel ou cuivre par l'intermédiaire d'un hydrocarbure gazeux dilué, à une température d'environ 1000 °C (**Figure I.5**). Le processus de déposition se fait par un refroidissement brutal de carbone placé dans une chambre sous vide, ce qui permet de fixer la cristallisation de la couche de carbone en graphène sur le substrat. Les paramètres les plus importants pour contrôler l'épaisseur des feuillets de graphène ainsi créés sont : la vitesse de refroidissement, le temps de déposition et la concentration de l'hydrocarbure gazeux.

D'autres nouvelles techniques de production ont été envisagées et développées à des températures plus basses (à partir de 400 °C) comme la PECVD (Plasma-Enhanced Chemical

Vapor Deposition) mettant en jeu un plasma permettant d'introduire d'autres mécanismes de synthèse [26].

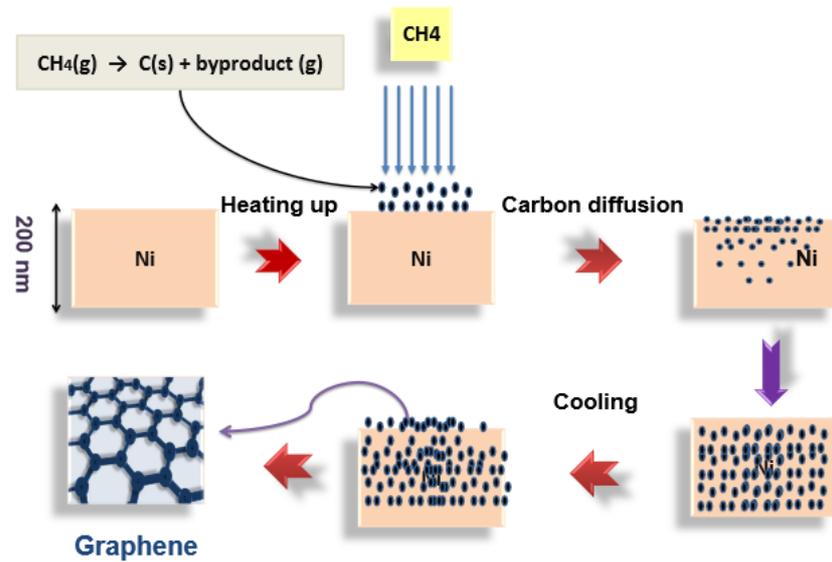


Figure I.5. Schéma montrant le mécanisme de croissance du graphène par CVD sur le Ni [28]

B. Décomposition du carbure de silicium « SiC »

Une autre méthode de synthèse très intéressante pour la décomposition du carbure de silicium (SiC) et produire des semi-conducteurs. Le principe est de chauffer à haute température et sous vide le carbure de silicium poussé. Les atomes de silicium se subliment, ce qui permet le réarrangement des atomes de carbone en graphène (Figure I.6). L'épaisseur des feuillets formés dépend du temps et de la température de traitement thermique. Cependant, il est difficile de contrôler l'épaisseur des feuillets synthétisés pour une production standardisée de larges couches de graphène.

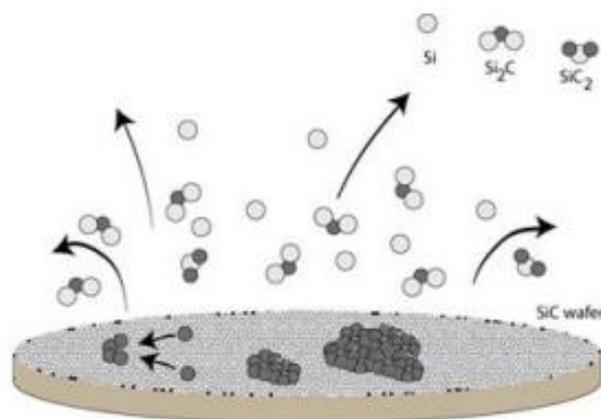


Figure I.6. Décomposition du SiC en graphène [24]

Les deux voies de synthèse sont plus attractives que les autres techniques pour la préparation de graphène pour les études fondamentales et surtout bien à l'échelle laboratoire. Cependant, elles ne sont pas des sources souhaitables pour la synthèse des nanofeuillets de graphène pour l'élaboration des nanocomposites polymères qui nécessitent une grande quantité de cette matière sous forme de poudre [24,27].

1.2.3.2. Voies de synthèse : top-down

Les méthodes de fabrication du graphène, dites top-down, sont celles qui utilisent du graphite comme matériau multicouche de base et qui peuvent fournir des nanofeuillets de graphène en large quantité qui sont nécessaires pour des applications dans le domaine des nanocomposites.

Dans les processus « top-down », le graphène peut être synthétisé par :

- ✓ Exfoliation de graphite ;
- ✓ Synthèse chimique du graphène.

En général, ces processus de synthèses « top-down » présentent plus d'avantages économiques que ceux « bottom-up ». En plus, ils sont souhaitables pour fournir du graphène en plus grande quantité sous forme de poudre, ce qui est nécessaire pour le développement de nanocomposites à base de polymères.

A. L'exfoliation de graphite

A.1. Clivage micromécanique du graphite

Le clivage micromécanique du graphite consiste à isoler les feuillets de graphite avec du scotch (**Figure 1.7**). Également appelée « méthode du scotch », cette opération est répétée plusieurs fois pour obtenir des feuillets de graphène les plus fins possibles. Ces feuilles fines qui s'avèrent être du graphène sont ensuite lavées à l'acétone et déposées sur une plaque de silice. Enfin, une caractérisation microscopique permet de sélectionner les nanofeuillets de graphène. Cette méthode de synthèse est très simple, fournit un graphène d'excellente qualité. Cependant, cette méthode prend un temps considérable pour fournir du graphène en très grande quantité [25,28,29].

L. Torres et al. ont utilisé un traitement chimique avec H_2SO_4 sur le graphite à différentes périodes afin d'optimiser la technique de clivage micromécanique. Ils ont observé que l'hydrogénation a un effet sur la réduction des interactions interfaciales (liaisons de Van der

Waals) et par la suite sur le clivage micromécanique du graphite pour obtenir une quantité plus importante de graphène à quelques monocouches [30].



Figure 1.7. Clivage micromécanique du graphite [30]

A.2. Exfoliation du graphite dans un solvant organique

Des études très récentes montrent que le graphite peut être directement exfolié en des monocouches de graphène individuelles ou des couches multiples via un traitement d'ultrasonication en présence des solvants et des surfactants adéquats (par exemple : N-méthyl-1-2-pyrrolidone, le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou N-méthylpyrrolidone (NMP). **K-Y. Liang** et **W-D. Yang** ont démontré l'influence des paramètres de solubilité et la concentration des solvants sur l'exfoliation directe du graphite en graphène [31]. Le tableau ci-dessous (**Tableau I.1**) résume les principaux solvants qui ont été utilisés pour l'exfoliation en phase liquide, ainsi, le rendement et les caractéristiques de graphène obtenu. Il existe aussi des techniques électrochimiques pour exfolier le graphite en présence des solutions ioniques pour produire des nanofeuillets de graphène en grande quantité [24,27,30].

Tableau I.1. Comparaison des solvants utilisés pour l'exfoliation directe du graphite en phase liquide [32]

Solvant ionique	Processus d'exfoliation	Rendement	Taille	Nombre de feuillets
[1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium] [bis(trifluorométhylsulfonyl)imide]	Ultrasons (750W)/1 h + 10 000 tr/min/1 h	47,5 %	~ μm	1-5
[1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium] [bis(trifluorométhanesulfonyl)imide]	"	"	"	"
1-hexyl-3-méthyl-imidazolium hexafluorophosphate	Ultrasons (550W)/24 h + 4000 tr/min/0,33h	8,17 %	3-4 μm	1-5
[1-Butyl-1-méthylpyrrolidinium] [bis(trifluorométhylsulfonyl)imide]	Ultrasons (10W)/1 h + 5000 tr/min/6 h	Instable	~ μm	~
[1-Benzyl-3-méthylimidazolium] [bis(trifluorométhylsulfonyl)imide]	"	"	"	"
[1,3-bis(phénylméthyl)imidazolium] [bis(trifluorométhylsulfonyl)imide]	"	"	"	"

I.2.3.3. Synthèse chimique du graphène

Aujourd'hui, les techniques les plus prometteuses pour la synthèse de graphène en grande quantité sont basées sur l'oxydation chimique du graphite via la méthode de **B.C. Brodie et al. [33]** qui a été développée en 1859, ou bien par des méthodes de synthèse alternatives développées par **L. Staudenmaier [34]** et **W. S. Hummers et al. [35]** respectivement dans les années 1890 et 1950.

La préparation chimique de l'oxyde de graphène réduit se déroule en plusieurs étapes :

1. Dans un premier temps, le graphite est oxydé (OGt) en utilisant des acides minéraux forts et des agents oxydants tels que KMnO_4 , KClO_3 , et NaNO_3 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de son mélange avec de l'acide nitrique (HNO_3) ;
2. Ensuite OGt est exfolié en solution aqueuse ou dans des solvants organiques par agitation mécanique et/ou par ultrason pour former l'oxyde de graphène (OGn) ;
3. Enfin, il est à nouveau réduit pour obtenir l'oxyde de graphène réduit (OGnR) en utilisant différents réducteurs chimiques tels que l'hydrate d'hydrazine, la diméthylhydrazine, l'hydroquinone, le borohydrure de sodium suivi par l'hydrazine, le TiO_2 irradié par UV, les composés contenant du soufre, la vitamine C, les atomes de fer et l'hydroxyde de sodium.

L'usage de la synthèse chimique et particulièrement la méthode de Hummers dans ce travail de recherche est le moyen privilégié pour préparer l'OGn avec moins de défauts structuraux et en grande quantité. C'est donc cette méthode de synthèse qui sera détaillée et développée dans la suite du travail. Les voies de synthèse qui tendent à fournir du graphène de manière viable et en grande quantité sont résumées dans le Tableau I.2, ainsi que la taille des feuillets, le rendement, et les applications de chaque méthode [24,27,34,35].

Tableau I.2. Voies de synthèse de l'oxyde de graphène [36]

Voies de synthèse	Méthodes	Taille des particules	Rendement
Bottom-up	CVD	> 10 μm	Bas R%
	PECVD	> 4 μm	Bas R%
	Décomposition SiC	> 3 μm	Bas R%
Top-down	Méthode du scotch	10 μm	Bas R%
	Exfoliation solvant organique	15-50 μm	Bas R%
	Synthèse chimique	> 50 μm	Haut R%

I.3. Des propriétés exceptionnelles

I.3.1. Surface spécifique très élevée

Le graphène a une très grande surface spécifique théorique ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) mesurée théoriquement par **Peigney et al.** Ils ont simulé que la surface théorique totale d'une couche de graphène correspondait à deux fois celle calculée pour les nanotubes de carbone ($S = 1315 \text{ m}^2/\text{g}$) [37]. Cependant, la plupart des techniques de synthèse n'arrivent pas à obtenir ce plan unique et les résultats pratiques trouvés actuellement par BET (Brunauer-Emmett Teller) sont compris entre $320\text{-}1900 \text{ m}^2/\text{g}$ [38].

I.3.2. Un nanomatériau quasi transparent et imperméable

En raison de sa structure monocouche et de son épaisseur à l'échelle d'atome, le graphène est également quasi transparent (**Figure I.8**). Ce matériau mince n'absorbe que 2,3 % de la lumière blanche. Pour deux nanofeuillets de graphène superposés, la transparence à UV-visible est de 95 %. Grâce à cette transparence et cette résistance surfacique très élevée, le graphène est un remplaçant potentiel de plusieurs gammes de matériaux [39].

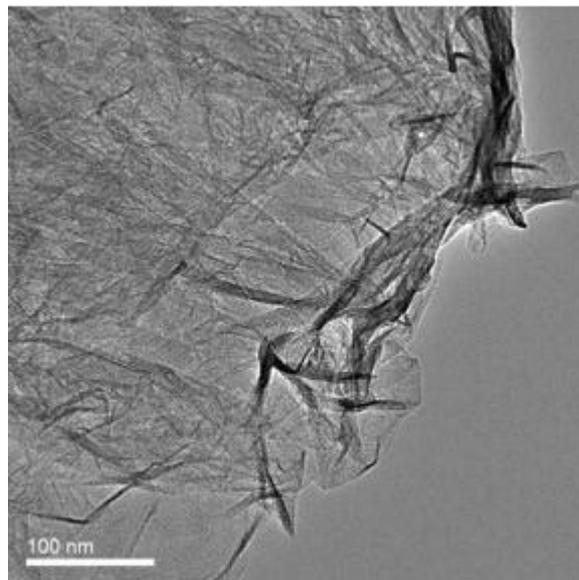


Figure I.8. Un film mince et transparent d'oxyde de graphène réduit observé par le MET [40]

Il a été également montré que le graphène est un matériau imperméable à tous les gaz et à l'eau. Des propriétés qui laissent place à de nombreuses applications comme une membrane imperméable, un filtre à spin, etc. [29].

I.3.3. Des propriétés mécaniques exceptionnelles

Le graphène s'est révélé être un matériau exceptionnel très solide, avec un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 42 Nm équivalente au diamant. Donc le graphène est considéré comme l'un des matériaux les plus résistants mécaniquement [41]. Les chercheurs **S. Zhao et L. Tao** de l'université de Rice ont créé un modèle d'une structure hybride en nanotubes de carbone et des nanofeuillets de graphène (**Figure I.9**) avec un équilibre unique et exceptionnel de résistance, de ténacité et de ductilité dans les trois dimensions.

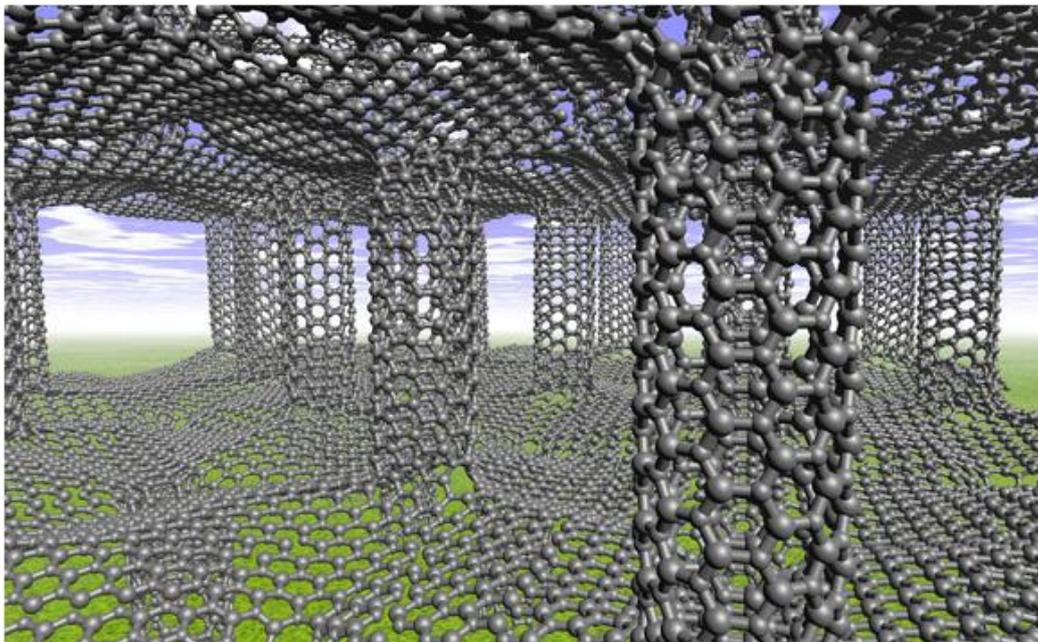


Figure I.9. Les piliers en nanotubes de carbone entre les feuilles de graphène peuvent créer des structures hybrides avec un équilibre unique de résistance, de ténacité et de ductilité dans les trois dimensions [42]

I.3.4. Conductivité thermique

La structure du graphène en particulier, sa forme cristalline et sa taille, lui confère une conductivité thermique exceptionnelle comprise entre 3000 et 5000 W/(m.K) à température ambiante, elle dépasse celle du diamant (2500 W/m.K), il est similaire aux valeurs les plus élevées reportées dans la littérature pour les nanotubes de carbone à simple paroi. Le meilleur conducteur thermique connu jusqu'alors. Les phonons et les particules quantiques peuvent se déplacer plus rapidement sur les feuillets de graphène plutôt qu'interagir entre les couches (**Figure I.10**), conduisant ainsi à une conductivité thermique plus élevée [26].

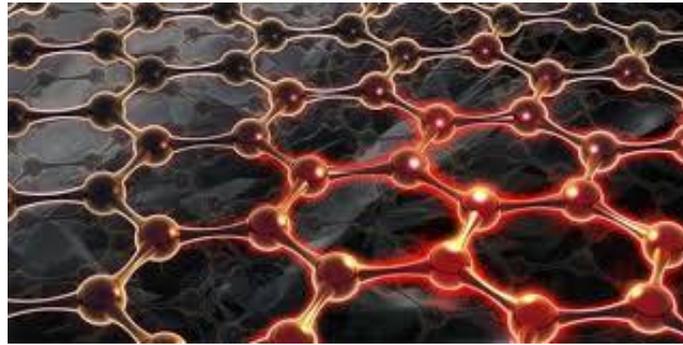


Figure I.10. Illustration de la mobilité des phonons et des particules quantiques dans un feuillet de graphène [43]

I.3.5. Conductivité électrique

Le graphène présente une excellente conductivité électrique qui est également un facteur très recherché. Des études récentes montrent qu'une monocouche de graphène suspendu possède une conductivité électrique proche de 10^8 S/cm, contrairement aux nanotubes de carbone avec un record de conductivité électrique de 10^6 S/cm. Cela provient de la mobilité des charges qui est très importante dans ce matériau bidimensionnel cristallin [44]. Les propriétés les plus importantes d'un nanofeuillet de graphène sont résumées dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3. Les principales propriétés d'un nanofeuillet de graphène [45]

Propriétés	Valeurs	
Type de liaison	sp ²	
Nombre de couche	monocouche	
Structure cristalline	hexagonal	
Dimension	2D	
Degré de pureté (%)	~ 99	
Masse volumique (g/cm ³)	~ 0,3	
Épaisseur de la couche (nm)	~ 1 – 2	
Surface spécifique theorique (m ² /g)	2600	
Résistance aux hautes températures	aucun changement [-75 – 200 °C]	
Conductivité thermique W/(K.m)	4840 – 5300	
Mobilité des charges cm ² /(V.s)	~2,5 × 10 ⁵	
Conductivité électrique (S/cm)	6000	
Module d'élasticité (TPa)	~1	
Résistance mécanique (MPa)	~ 130	
Optique	Absorbance (%)	2,3
	Réflectance (%)	0,1

Ces excellentes valeurs indiquent le fort potentiel de ce matériau bidimensionnel pour atteindre les propriétés morphologiques, structurales, thermiques et mécaniques très satisfaisantes dans

le domaine de nanocomposites à matrice polymère. Dû au grand intérêt généré par ces propriétés exceptionnelles, plusieurs chercheurs ont commencé à travailler sur le graphène comme matériau de base et ses applications.

I.4. Des applications illimitées

Ce matériau est aujourd'hui au cœur des enjeux scientifiques de demain car il possède de nombreuses propriétés intéressantes dans divers domaines d'application : la nanoélectronique, les biocapteurs, les capteurs et l'imagerie, le stockage d'énergie, l'administration de médicaments, les technologies biomédicales, les supercondensateurs, les composants électroniques, les piles à combustible, le stockage de l'hydrogène (H₂), les transistors, les catalyseurs, la protection, l'automobile, les télécommunications, les matériaux composites, les nanocomposites graphène/polymères, etc.

Et plus récemment dans le domaine des revêtements anticorrosion tels que la protection de composants d'ingénierie. Le développement de nanocomposites à base de graphène dans une matrice therm durcissable a ouvert ces dernières années des applications très étendues et très intéressantes de la science des matériaux. Cette science repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie et la structure et en effet, ces matériaux nanocomposites montrent une amélioration considérable des propriétés physicochimiques des matrices therm durcissables qui ne peuvent normalement pas être obtenues dans les composites ou des matrices conventionnelles vierges.

Les mécanismes d'amélioration de ces propriétés sont directement liés au procédé d'élaboration et aussi au degré d'exfoliation (degré de dispersion) des nanofeuillets de graphène dans la matrice. En effet, l'aspect le plus important de ces nanocomposites est qu'ils permettent d'obtenir des matériaux avec d'excellentes propriétés à très faible teneur en graphène [46].

I.5. L'oxyde de graphite

L'oxyde de graphite (OGt) est le dérivé du carbone obtenu lors de l'étape d'oxydation et avant l'exfoliation, il est donc constitué d'un ensemble de feuillets de graphène portant divers types de fonctions oxygénées (alcool, carbonyle, carboxyle, etc.). La **Figure.I.11** représente les différentes fonctions oxygénées que représente un matériau carboné oxydé. Ces fonctions sont capables aussi de former des liens covalents avec une séquence d'autres molécules.

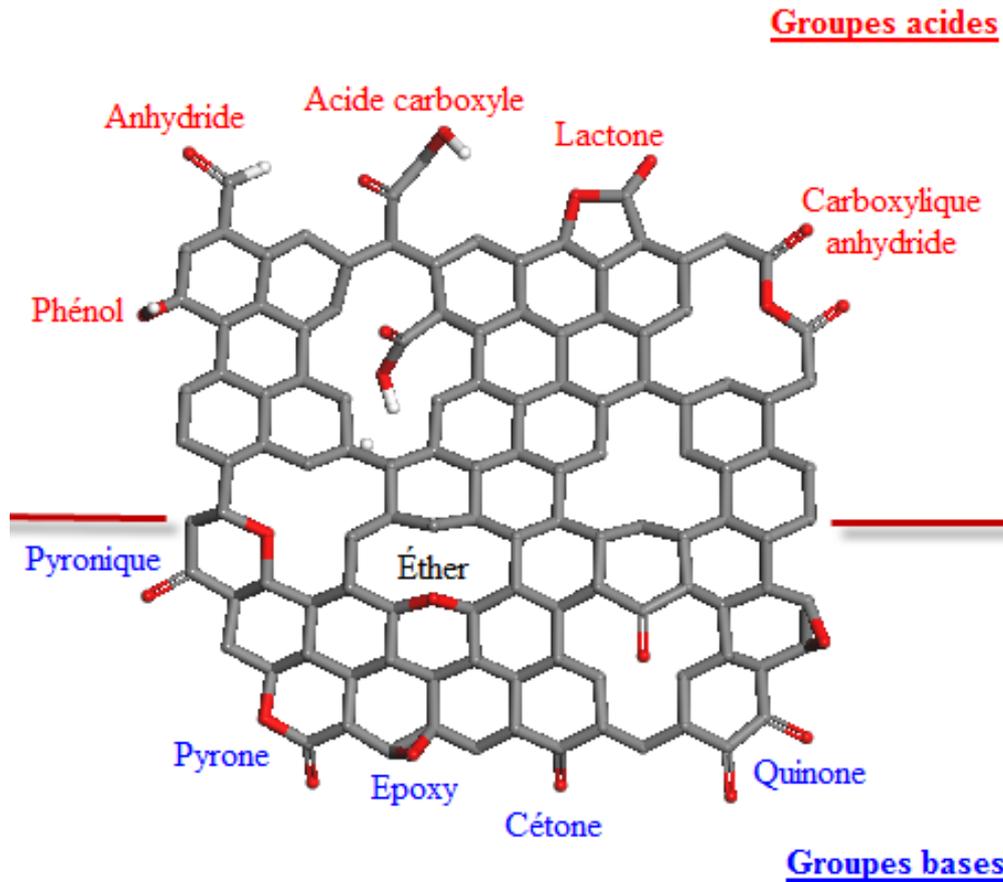


Figure I.11. Fonctions oxygénées portées par les feuillets après l'oxydation [47]

Il s'agit de graphite naturel ayant subi un traitement d'oxydation en milieu acide. Sa structure dépend du traitement d'oxydation subi et de la qualité cristalline du graphite naturel. Ce traitement conduit également à la dégradation du réseau sp^2 . Il est donc difficile d'établir une structure type pour ce genre de matériau [24].

Plusieurs méthodes de synthèse d'oxyde de graphite existent à travers l'histoire. Le **Tableau I.4** décrit les principales voies d'oxydation du graphite.

Tableau 1.4. Différentes méthodes d'oxydation chimique du graphite [48]

Synthèses	Réactifs (Oxydants)	Température	Toxicité	Durée de la réaction	Ratio (C:O)	Distance entre les plans (Å)
Brodie (1859)	KClO ₃ et HNO ₃	60 °C	Oui	3-4 jours	2.16/2.28	5.9
Staudenmaier (1898)	KClO ₃ (ou NaClO ₃), HNO ₃ , H ₂ SO ₄	25 °C	Oui	10 jours	Non communiqué 1.85	6.2
Hummers (1958)	3 KMnO ₄ , 0.5 NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	25 °C	Non	9-10 h	2.25 2.17	6.7
Hummers modifiée (2004)	6 KMnO ₄ 0.5 NaNO ₃ , H ₂ SO ₄	25 °C	Non	≈ 5 jours	1.18	8.3
Hummers améliorée	6 KMnO ₄ , 9 H ₃ PO ₄ /1 H ₂ SO ₄	50 °C	Non	12 h	Non communiqué	Non communiqué
Hummers optimisée et améliorée	3 KMnO ₄ , 1 H ₃ PO ₄ /0.5 H ₂ SO ₄	50 °C	Non	3h	Non communiqué	Non communiqué

I.6. L'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (OGn) est l'oxyde de graphite (OGt) exfolié, la forme la plus recherchée dans plusieurs disciplines. En effet, beaucoup d'équipes de recherche emploient l'oxyde de graphène. Il se compose d'un réseau en nid d'abeilles ayant des propriétés amphiphiles par la présence de fonctions polaires oxygénées telles que des alcools, époxydes, aldéhydes et carboxyliques qui viennent s'incorporer sur les bordures et entre les feuillets de carbone (la partie hydrophile) et un plan basal à base de carbone (la partie hydrophobe). Sa surface spécifique élevée lui donne une réactivité remarquable avec différentes molécules. L'OGn est plus facilement fonctionnalisable et se disperse plus facilement en quelques monocouches dans des solvants polaires, l'eau par exemple. L'oxyde de graphène peut être converti en oxyde de graphène réduit par plusieurs procédures, leurs structures sont représentées dans [Figure I.12 \[48-50\]](#).

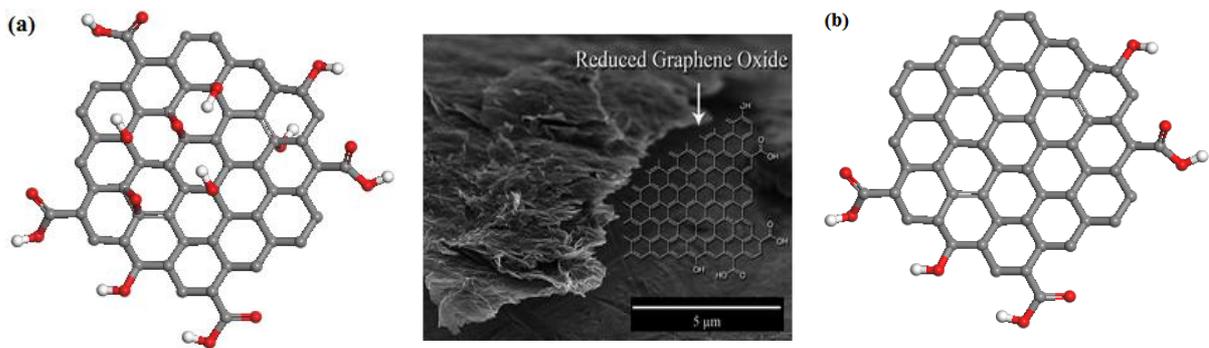


Figure I.12. Structure de l'oxyde de graphène (a) et l'oxyde de graphène réduit (b) [51]

I.6.1. Synthèse de l'oxyde de graphène

Aujourd'hui, il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser l'oxyde de graphène. Cependant, la voie de synthèse modifiée par [W. S. Hummers](#) est la méthode de base la plus utilisée. Dans cette recherche, on s'intéresse davantage à cette méthode pour oxyder le graphite.

I.6.1.1. Méthode de Hummers

La méthode de synthèse proposée par [W. S. Hummers](#) et [R. E. Offeman](#) et publiée en 1958 utilise du permanganate de potassium (KMnO_4) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré comme réactifs. Cette approche se distingue de celle de la voie de [B. C. Brodie](#) et d'autres voies notamment au niveau des réactifs (KMnO_4 à la place du chlorate de potassium KClO_3) mais aussi de la durée de la réaction. Ces réactifs permettent d'éviter le relargage d'un gaz explosif qui est le dioxyde de chlore (ClO_2). En effet, l'utilisation de nitrate de sodium (NaNO_3)

en lieu de l'acide nitrique (HNO_3) permet ainsi d'éliminer la formation d'un brouillard acide. De plus, le NaNO_3 réagit avec H_2SO_4 pour la synthèse *in situ* de l'acide nitrique. Enfin, la voie de Hummers nécessite une deuxième étape afin d'éliminer les ions de permanganate par utilisation de l'eau oxygénée (H_2O_2). Cette approche de synthèse est connue pour être moins dangereuse en réduisant ainsi les risques d'explosion et le temps de réaction. Ces divers avantages ont fait ce qu'on appelle aujourd'hui la méthode originale de **W. S. Hummers**, la méthode de synthèse la plus répandue et étudiée.

Pour la méthode de Hummers modifiée, la stœchiométrie entre le KMnO_4 et NaNO_3 passe de 3 à 6. Le changement de la stœchiométrie des réactifs et l'utilisation des différents oxydants va inévitablement engendrer des réactions différentes sur le graphite [25,52,53].

I.7. L'oxyde de graphène réduit

L'oxyde de graphène réduit (OGnR) est un composé issu de la réduction de l'oxyde de graphène afin d'arriver à avoir un matériau qui possède des caractéristiques physicochimiques proches de celles du graphène. Cette réduction a pour but d'éliminer les fonctions oxygénées préalablement incorporées à la structure et il existe différentes manières de réaliser cela : chimiques, thermiques et électrochimiques. Cependant, la réduction chimique d'OGn est assez répandue. Le **Tableau I.5** résume les différentes réductions chimiques possibles à l'aide de divers agents réducteurs [26].

Tableau 1.5. Les différentes réductions chimiques possibles de l'oxyde de graphène [26]

OGn précurseur	Agent réducteur	Méthode de réduction de l'OGn	Ratio C:O
Méthode de Hummers	Hydrazine	Solution OGn (1 mg/mL) + 1 mL hydrazine à 100 ° C, 24 h à reflux.	31,0
Méthode de Hummers modifiée	Hydrazine	Solution OGn (1 mg/mL) + 1 mL hydrazine + 0,2 mL NH ₃ + 10 mL toluène, 100 ° C, 24 h à reflux.	OGnR-1 : 8,6 OGnR-2 : 3,1
Hummers Brodie	NABH ₄ / Hydroquinone	Solution OGn (5 mg/ml) + 300 mg hydroquinone, 20h à reflux film OGn (0,33 mg/mL) + 150 mL de NABH ₄ , 2h.	NC
Méthode de Brodie modifiée	NABH ₄	Solution OGn (5 mg/ml) + 200 mg NABH ₄ , chauffé, 3h.	8,6
Méthode de Hummers modifiée	Al	Solution OGn (1 mg/mL) + 10 mL HCl + 1g Al, 30 min.	18,6
Méthode de Hummers modifiée	Al Zn	Solution OGn (1 mg/mL) + 1,2g Al + HCl 35%. Solution OGn (1 mg/mL) + 1,2g Zn + NaOH 1 mol/L.	AE/XPS : 21/12,1 AE/XPS : 18/12,8
Méthode de Staudenmaier	NABH ₄ / Hydroquinone /LiAlH ₄	Solution OGn (1 mg/mL) + NaCO ₃ (pH 9-10) + 800 mg NABH ₄ , 80 ° C, 1h. Solution OGn (1 mg/mL) + 2mL hydrazine 47 C puis 80 ° C, 24 h.	9,5 11,5 12
Méthode de Hummers	Fe/HCl	Solution OGn (1,6 mg/mL THF) + 950 mg LAH, reflux 24 h. Solution OGn (0,5 mg/mL) + 1g Fe + 20 mL HCl, 6h.	XPS : 7,9
Méthode de Hummers	Zn/HCl + ultrasons	Solution OGn (1 mg/mL) + 0,1g Zn + HCl, pH=2, 1 h.	XPS : 33,5
Méthode de Hummers	HI	Film OGn+ HI 55%, 100 ° C, 16h.	XPS : 12
Méthode de Hummers	SnCl ₂	Solution OGn (1 mg/mL) + 3g SnCl ₂ + 60 mL HCl, 6 h.	7,6

I.8. Le dioxyde de Silicium (SiO₂) : un matériau très banal dans la nature

La silice, également connue sous le nom de dioxyde de silicium, est un minéral de formule brute SiO₂. Ce composé inorganique est souvent utilisé comme un nanomatériau potentiel pour de nombreuses applications (agriculture, industrie alimentaire, biomédical, pharmaceutique et médicaments et applications industrielles). Il se présente à l'état naturel sous forme de cristaux de grandes dimensions, incolores et homogènes (le sable ou le quartz). Mais, en réalité, il existe huit formes cristallines de ce matériau (quartz, cristobalite, tridymite, coésite, kээtite, stishovite, mélanophlogite, silice fibreuse W) qui présentent des variétés de structures différentes. On peut aussi le trouver sous forme amorphe (silice colloïdale hydratée, verre de silice anhydre, opale) [54,55]. En raison de leurs nombreux avantages tels qu'une résistance mécanique et thermique élevée, une bonne stabilité chimique, une grande surface spécifique, une biocompatibilité, une fonctionnalisation polyvalente de nanostructures et un faible coût, de nombreux chercheurs ont confirmé les bonnes performances de nanocomposites via l'incorporation des nanoparticules SiO₂ dans une matrice polymérique [12,56, 57]. **S. H. Ammar et al.** ont développé un nanocomposite hybride à base d'époxy/PDMS utilisant le procédé d'intercalation en solution avec différentes fractions de nanoparticules de SiO₂. Par conséquent, les performances barrière et de protection contre la corrosion du revêtement époxy ont été évidemment améliorées [58]. **N. H. Khday et al.** ont utilisé une technique de séparation de phases afin de produire des membranes poreuses organiques-inorganiques à base de PVDF-amino-SiO₂ pour capter le dioxyde de carbone. La surface des nanoparticules de la silice a été fonctionnalisée avec des fonctions amine pour capturer efficacement le CO₂ gaz. Le composite PVDF-amino-SiO₂ a montré une excellente sélectivité envers le CO₂. La capacité maximale d'adsorption de CO₂ (33,75 mg/g) a été obtenue par la membrane qui contient 40 % de particules de SiO₂ [59]. **S-N. Hu et al.** ont étudié l'effet de la silice sur le degré de polymérisation de polyimide (PI) et la densité de greffage de ce polymère sur la distribution des nanoparticules dans la matrice PI et sur les propriétés thermiques du composite. Ils ont constaté que les particules de silice ont été bien dispersées dans les systèmes composites. En plus, la taille nanométrique des particules et le greffage des chaînes plus longues sont bénéfiques pour améliorer la température de transition vitreuse (T_g) des composites [60]. **C. M. Caldas et al.** ont synthétisé la polyaniline dopée par l'acide dodécylbenzène sulfonique en milieu micellaire inverse en présence de nanoparticules de silice (SiO₂). Par la suite, ils ont évalué les performances anticorrosion des revêtements hybrides à matrice époxy sur l'acier dans une solution de NaCl à 3,5 %. Les résultats montrent une très bonne résistance à la diffusion des

électrolytes pour le système époxy contenant l'hybride polyaniline/SiO₂, confirmant ainsi l'efficacité anticorrosion de cet hybride [61].

I.8.1. La synthèse sol-gel de la silice

La méthode sol-gel est le processus le plus largement utilisé ces dernières années pour la synthèse des nanoparticules de silice. En effet, elle constitue un moyen de synthétiser les nanoparticules SiO₂ dans des conditions douces (température ambiante). L'appellation « sol-gel » correspond au concept hydrolyse et condensation. Le passage d'un état de solution contenant les molécules à un état quasi solide s'effectue en une seule étape expérimentale (solution-gélification). Cette voie de synthèse permet de contrôler facilement la taille des nanoparticules ainsi que la distribution de leurs tailles.

Lors du processus sol-gel, trois états de la matière se succèdent :

- ✓ La première étape fait intervenir l'hydrolyse du précurseur de silice qui conduit à la formation d'un gel ;
- ✓ La deuxième étape permet la formation de la silice colloïde à partir du gel ;
- ✓ La troisième étape correspond au séchage de la silice ainsi obtenue.

L'étude concernant ce procédé sol-gel pour synthétiser les nanoparticules SiO₂ et le dopage *in situ* des feuillets de l'OGn fait aussi partie de l'un des objectifs de ce travail de recherche.

S. Pourhashem et al. ont étudié l'effet de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en tant qu'organosilane pour renforcer les nanofeuillets de l'OGn par nanoparticules SiO₂ via la méthode sol-gel en une seule étape [62]. **B. Ramezanzadeh et al.** ont préparé des nanohybrides OGN— SiO₂ par une méthode sol-gel en deux étapes. Ils ont utilisé un mélange d'organosilanes, le 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTS) et le TEOS, dans une solution composée d'eau et d'éthanol. Ils ont étudié l'effet des paramètres de synthèse (temps d'hydrolyse et de la condensation) sur la préparation des nanohybrides [63]. **S. Z. Haeri et al.** ont réussi à synthétiser des nanohybrides OGN— SiO₂ par la voie sol-gel en une seule étape en utilisant un mélange de silanes TEOS et APTS à différents temps d'hydrolyse (24, 48 et 72 h) [64]. **L. Kou et al.** ont également synthétisé l'oxyde de graphène décoré de nanoparticules de silice par la méthode sol-gel dans une solution eau-éthanol à température ambiante [65]. **R. Guo et al.** ont expérimenté deux méthodes différentes pour obtenir le Gn— SiO₂ à différente morphologie. La première méthode était d'agiter le graphène fonctionnalisé avec le TEOS ensemble. Cela a fait du SiO₂ greffé de manière covalente à la

surface du graphène. Mais ce type de méthode fait que le SiO₂ est principalement concentré sur les bords du graphène. Pour la deuxième méthode, ils ont préparé l'OGn-SiO₂ par une réaction hydrothermique en une seule étape. Les résultats SEM ont montré que le SiO₂ a uniformément recouvert la surface du graphène [66].

I.9. Architectures des nanomatériaux hybrides à base de graphène

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ont un énorme potentiel en tant que stratégie de diversification entre les univers organique, minéral et biologique, ouvrant de nouvelles voies pour le développement des systèmes et des dispositifs pour des applications technologiques et industrielles. Ces matériaux hybrides ne sont pas simplement la combinaison de deux ou plus de matériaux de natures différentes, mais plutôt une combinaison synergique de leurs caractéristiques. En fait, les applications des matériaux hybrides pénètrent aujourd'hui dans presque tous les domaines scientifiques et industriels, par exemple : l'environnement, la santé, l'optique, l'électronique, les membranes, les revêtements protecteurs, les catalyseurs, les capteurs, la biologie, l'énergie, la construction, etc. Donc, les matériaux hybrides forment une nouvelle classe de systèmes dans lesquels plusieurs types de molécules organiques peuvent être insérées au sein d'une structure dite d'accueil (soit des structures 1D, 2D ou bien 3D) qui sont souvent de nature inorganique [66-68].

X. Chen et al. ont conçu et synthétisé trois nouveaux nanomatériaux hybrides fonctionnalisés à base d'oxyde de graphène et de porphyrines. Ils ont utilisé la technique z-scan pour mesurer l'indice non linéaire. Les résultats ont montré une amélioration des propriétés optiques de ces nouveaux matériaux hybrides [69]. **A. M. Chávez et al.** ont synthétisé et caractérisé un matériau hybride particulièrement intéressant dans le domaine photocatalytique. Ce nouveau matériau est à base d'OGn et de dioxyde de titane (TiO₂) [70]. **S. Chen et al.** ont fabriqué un nanocomposite d'oxyde de graphène et d'un oxyde métallique (MnO₂) comme matériaux d'électrode pour les supercondensateurs par voie chimique douce dans un mélange 10:90 d'eau/alcool isopropylique [71]. **N-P. Fabiola et al.** ont utilisé une stratégie facile et simple pour lier l'oxyde de graphène (OGn) et le cobalt 1D. Ils ont remarqué que la présence de l'OGn a amélioré considérablement le transfert de charge de cobalt nanohybride, ce qui démontre le potentiel d'OGn/Cobalt 1D en tant qu'électro-catalyseur pour la génération d'hydrogène (H₂) [72]. À partir de la méthode d'électrodéposition couche par couche comme le montre la **Figure I.13**. **S. Kulandaivalu et al.** ont préparé un nouveau matériau à trois couches (OGn/polypyrrole/MnO) comme électrode pour l'application de supercondensateurs hybrides.

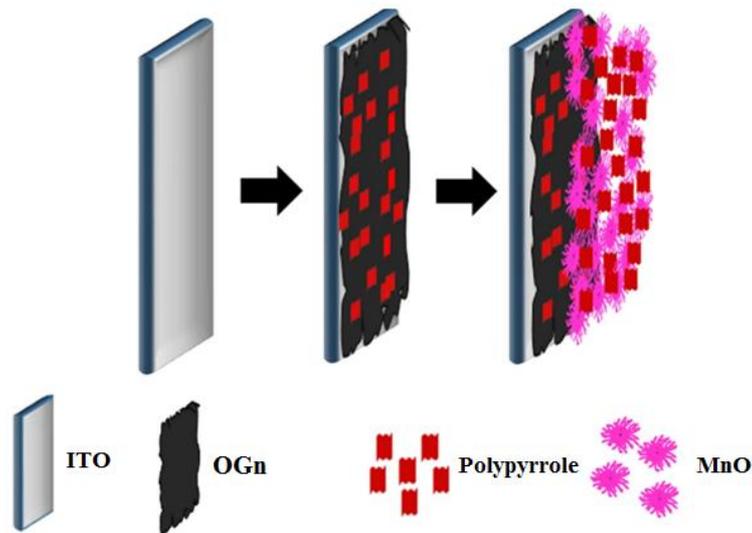


Figure I.13. Illustration schématique de la procédure de préparation couche par couche d'OGn/polypyrrole/MnO [73]

B. Thomas a développé dans sa thèse de recherche un nouveau procédé pour la synthèse de matériaux hybrides à propriétés thermiques adaptatives à base de particules d'argent et d'oxyde de graphène réduit (Ag/OGnR), mais aussi de graphite (Ag/Gt) par métallurgie des poudres [74]. **W. Pang et al.** ont rapporté une voie de synthèse de la molécule d'azobenzène attachée de manière covalente sur la surface d'OGn pour créer de nouveaux hybrides chromophores électro-actifs et luminescents. En raison de la densité de greffage élevée de la nouvelle structure, l'hybride synthétisé est un matériau potentiel de stockage solaire thermique avec une densité d'énergie stockée d'environ 240 Wh.kg^{-1} [75]. **K. Sivarajan et al.** ont synthétisé l'oxyde de graphène réduit (OGnR) et la polyaniline (PAN) à trois différentes compositions (80:20, 50:50 et 10:90). Les nanocomposites ont été dopés par la suite sur des nanomatériaux bimétalliques, tels que le palladium (Pd) et l'or par une méthode de réduction chimique facile. Ils ont étudié également les performances catalytiques pour la réduction des polluants organiques/inorganiques et les activités antimicrobiennes de ces nanocomposites hybrides [76]. **L. Xu et al.** ont réalisé un nouveau traitement de surface sur un alliage en aluminium pour explorer des améliorations potentielles de la résistance à l'usure et à la corrosion. Ils ont effectué un dépôt électrochimique de nickel et de graphène sur l'aluminium dans un électrolyte à différentes concentrations de graphène (0, 0,5, 1 et 1,5 mg) [77]. **V. Narayanaswamy et al.** ont présenté un travail composé de deux parties : dans la première partie, ils ont synthétisé un nanocomposite OGN/Fe₃O₄ par une méthode mécano-chimique, qui est un processus mécanique et chimique susceptible de produire des nanoparticules

extrêmement hétérogènes. Dans la deuxième partie, ils ont étudié l'efficacité de ces nanocomposites hybrides pour tuer des cellules cancéreuses [78].

Ce travail de recherche présente une méthode de synthèse *in situ* par le procédé sol-gel pour la préparation de nanomatériaux hybrides organiques-inorganiques basés sur l'OGn et une molécule d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), mais aussi sur deux autres molécules d'organosilanes différents pour fonctionnaliser le matériau hybride, le N(β -aminoethyl)- γ -aminopropyltriméthoxysilane (Z- 6020) et le γ -aminopropyltriéthoxysilane (A- 1100). Les nanoparticules de SiO₂ et les agents de fonctionnalisation doivent être liés de façon covalente sur la surface de l'oxyde de graphène. Cela est dû aux différents sites actifs présents dans la structure du matériau hybride (amines, l'oxygène de type hydroxyle, éther, soit avec l'oxygène du type carbonyle). Plusieurs interactions peuvent être produites. À la suite de ce constat, différentes matrices thermoplastiques ou thermodurcissables hybrides peuvent être synthétisées afin de conférer aux nanocomposites hybrides des propriétés intrinsèques bien définies.

1.10. Nanocomposites hybrides à matrice thermoplastique et thermodurcissable

Outre les capacités mécaniques et thermiques conventionnelles, les différents secteurs scientifiques et industriels recherchent également des matériaux nanocomposites pouvant offrir des performances très élevées en termes de propriétés et qualités. Une des solutions envisageables et intéressantes pour réunir cette double exigence est la technique d'hybridation. Le terme nanocomposite hybride est forcément associé à une synergie entre les nanocharges qui permet une amélioration considérable des propriétés du nanomatériau par rapport à un simple mélange. Par conséquent, un équilibre performance/coût/durabilité peut être obtenu avec l'utilisation des nanocomposites hybrides. De très nombreux travaux sur les matériaux hybrides ont été reportés dans la littérature scientifique. **M. Hegde et al.** ont rapporté un processus d'élaboration des films nanocomposites hybrides hautement renforcés par simple mélange de deux solutions cristallines : les nanofeuillets d'oxyde de graphène et des fibres d'aramide à haute performance [79]. **Z. Wang et al.** ont élaboré un nanohybride d'oxyde de graphène et d' α -zirconium phosphate par une technique de synthèse *in situ*. Ils ont préparé des mousses rigides à matrice thermoplastique (polychlorure de vinyle/OGn/zirconium phosphate) qui présentent des propriétés mécaniques très élevées [80]. **A. Rostami** et **M. I. Moosavi** ont étudié des systèmes nanocomposites contenant des nanocharges de graphène fonctionnalisées et des nanotubes de carbone dans une matrice thermoplastique qui est le polyuréthane (PU)

préparé par mélange en solution. Ils ont proposé des nanocomposites pour des applications stratégiques, notamment pour les domaines de l'électrique et de l'électronique [81]. **Y. Dong et al.** ont étudié l'effet d'une série de systèmes nanocomposites à base de montmorillonite sur les performances de protection contre la corrosion des revêtements époxy [82]. **N. Divakaran et al.** ont rapporté une technique élémentaire pour fabriquer des nanocomposites à base de polyester insaturé et d'OGn fonctionnalisé et via une polymérisation *in situ* [83]. **K. Sa et al.** ont étudié l'effet de la dispersion des nanocharges hybrides comme l'OGn et les nanotubes de carbone dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ils ont constaté qu'en raison de la formation de la structure enchevêtrée des nanocharges hybrides dans le PMMA, cela a donné plus de surface de contact entre les nanorenforts et la matrice polymère ; par conséquent, une amélioration des propriétés mécaniques (résistance à la traction, module de Young) [84]. **Y. Mussa et al.** ont utilisé la technique d'irradiation par micro-ondes pour préparer des nanocomposites ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{OGnR}/\text{h-BN}$) comme anodes pour les batteries lithium-ion à haute température. Les résultats ont montré que l'ajout de h-BN a amélioré non seulement la stabilité thermique mais également la surface spécifique des nanocomposites [85].

La matrice considérée dans ce travail de thèse est une matrice thermodurcissable qui est la résine époxy. L'attention est alors portée sur l'élaboration de ces nanocomposites hybrides organiques/inorganiques ainsi que sur les variations des propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques, et en premier lieu, l'élaboration des revêtements nanocomposites avec des propriétés anticorrosion appropriées pour la protection de l'acier. En fait, leurs performances d'inhibition contre les ions corrosifs sont liées au renforcement de ce système par une nanocharge hybride.

I.11. Revêtements anticorrosion nanocomposites à base d'oxyde de graphène réduit

Il s'agit de corrosion lorsque la détérioration irréversible d'une surface métallique a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. Le processus de corrosion peut être de différentes formes : uniforme, localisée, etc. Les propriétés des matériaux métalliques sont alors altérées. En effet, les phénomènes de corrosion prennent place à la surface des matériaux ferreux exposés à un environnement marin. L'étude fondamentale de ces phénomènes relève essentiellement de techniques électrochimiques.

Tous les matériaux métalliques qui nous entourent sont susceptibles de se détériorer. Cependant, il est regrettable que la corrosion ne puisse pas être entièrement empêchée, mais

qu'elle soit seulement minimisée et retardée. En matière de protection, il est alors possible d'agir de trois façons :

- ✓ Soit sur le matériau métallique lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.) ;
- ✓ Soit sur la surface du matériau ferreux (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ;
- ✓ Soit sur l'environnement avec lequel le matériau métallique est en contact (inhibiteurs de corrosion) [86].

Lorsqu'il s'agit de garantir une longue durée de vie d'un matériau, notamment pour des industries et des sociétés telles que le nucléaire, les industries marines, la construction navale et les ports maritimes, l'industrie chimique ou l'aéronautique, etc., et afin d'éviter tous les risques d'accident qui peuvent avoir des conséquences dramatiques sur le plan humain comme sur le plan matériel, la prévention contre les phénomènes de corrosion doit être envisagée dès la phase de préprojet. En effet, des mesures préventives correctes et efficaces prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes industriels graves.

Actuellement, la protection contre les phénomènes de corrosion comprend une panoplie de techniques et de traitements tels que :

- ✓ La protection cathodique ;
- ✓ Les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique ;
- ✓ La modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion.

En particulier, les revêtements organiques, y compris les revêtements à base d'un polymère thermodurcissable, ont été largement utilisés pour contrôler la corrosion des structures métalliques dans l'industrie moderne [12].

Aujourd'hui, la recherche sur ce sujet s'intensifie autour des revêtements polymère/graphène. **T. Liu et al.** ont utilisé la technique des électrodes vibrantes à balayage (scanning vibrating electrode technique) et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier et comprendre plus profondément les effets du graphène à haute conductivité électrique sur la résistance anticorrosion de revêtements organiques élaborés à base de polyurea [87]. **C. Chen et al.** ont démontré que l'OGn et l'hydrotalcite (HT) intercalée par le phosphate (OGn@HT/PO₄³⁻), formés via un autoassemblage électrostatique, permettent d'améliorer la protection anticorrosion des revêtements en époxy dans un environnement salin [88].

A. Krishnamurthy et al. ont préparé trois différents types de revêtements contre la corrosion induite par des microbes (MCI). Un revêtement ultrafin en graphène et deux revêtements en polymère : le Parylène-C (PA) et le polyuréthane (PU). D'après les analyses électrochimiques, ils ont constaté que le revêtement par des couches ultrafines en graphène (1–2 nm) offre une amélioration de la résistance MIC d'environ 10 et 100 fois supérieure à celle des revêtements en PU (20–80 μm) et PA (40–50 nm), respectivement [89].

X. Fan et al. ont préparé des revêtements à base de poly(styrène-co-acrylate) modifié par époxy (SAE) et des revêtements avec du graphène greffé (SAE-G). Les propriétés anticorrosion de ces revêtements ont été évaluées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les résultats ont révélé que la vitesse de corrosion était passée de $3,509 \cdot 10^{-1}$ à $1,394 \cdot 10^{-6}$ mm/an [90].

CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui est consacrée majoritairement à l'état de l'art sur les études fondamentales concernant le graphène, l'oxyde de graphène et le silicium. Plusieurs descriptions sur ces composés originaux ont été présentées, et leurs techniques de synthèse, leurs propriétés physicochimiques ont été évaluées en regardant l'application industrielle visée dans ce travail. Différentes architectures des systèmes nanohybrides organiques-inorganiques à base de graphène ainsi que leurs propriétés ont été présentées. Ensuite, une panoplie de matériaux nanocomposites multifonctionnels ont été discutés.

Enfin, dans ce chapitre, nous avons abordé la question de mise en application de ce travail réalisé. Donc, l'intérêt est porté sur la compréhension des principaux phénomènes de corrosion et de dégradation des surfaces métalliques. Dans cette approche, nous avons envisagé une sorte de revêtement hybride à base d'OGn dopé par des nanoparticules et d'une matrice therm durcissable qui répond aux exigences des matériaux ferreux.

Chapitre II

STRATÉGIES DE SYNTHÈSE DES ARCHITECTURES HYBRIDES

II.1. Introduction

Riche en mutations socio-économiques et technologiques, aujourd'hui une nouvelle classe des nanomatériaux organiques-inorganiques laisse entrevoir une véritable explosion des matériaux destinés au monde de l'industrie et de l'entreprise en développement. Ils sont plus spécifiquement définis par Clément Sanchez. Il s'agit des nanomatériaux hybrides issus de l'association d'entités organiques (biologiques) et inorganiques. Ce type de matériaux permet des dépôts dont l'épaisseur peut s'étendre de quelques angströms à plusieurs centaines de micromètres. Actuellement, la recherche et les études restent concentrées sur des matériaux de plus en plus performants possédant simultanément plusieurs fonctions, non seulement des matériaux barrières et transparents, mais également des matériaux interactifs (actifs/intelligents).

II.2. Pourquoi les matériaux hybrides ?

L'association de matériaux différents permet de donner naissance à un nouveau matériau dont les propriétés sont nouvelles ou améliorées. Ce type de matériaux couvre donc un éventail allant des matériaux hybrides à forte proportion de composés inorganiques, et par conséquent, proches de la céramique, à ceux à faible proportion de composés inorganiques, en conséquence, proches des matériaux polymères.

Les matériaux hybrides sont également très intéressants pour plusieurs raisons : d'une part ils combinent à la fois les propriétés de la partie inorganique et organique qui les constituent, que chacun ne pourrait présenter seul. D'autre part parce qu'ils peuvent être élaborés par plusieurs méthodes et dans différentes conditions, notamment dans les conditions de « chimie douce », le procédé sol-gel et enfin parce qu'ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de nouveaux matériaux [91].

II.3. Classification des matériaux hybrides

Le classement des matériaux hybrides dépend fortement de la nature de l'interface et du type d'interactions existant entre les différentes phases qui les constituent. Nous distinguons deux classes de ces composés hybrides organiques-inorganiques :

II.3.1. Les hybrides de classe I

Les hybrides de classe I présentent des interactions physiques s'établissant entre les différents constituants du matériau, donc il y a une faible attraction entre ces deux phases, comme le montre la **Figure II.1**. La phase organique est piégée dans la phase inorganique ou liée par des liaisons de faible énergie telles que : des liaisons hydrogène, de Van der Waals, ou des liaisons ioniques [92,93]. Pour cela, ce type de matériau présente un principal inconvénient qui est l'absence d'une homogénéité au sein du matériau. En plus, la phase organique peut être extraite facilement par un simple lavage [94]. L'illustration schématique des matériaux hybrides de classe I est présentée à la **Figure II.2**.

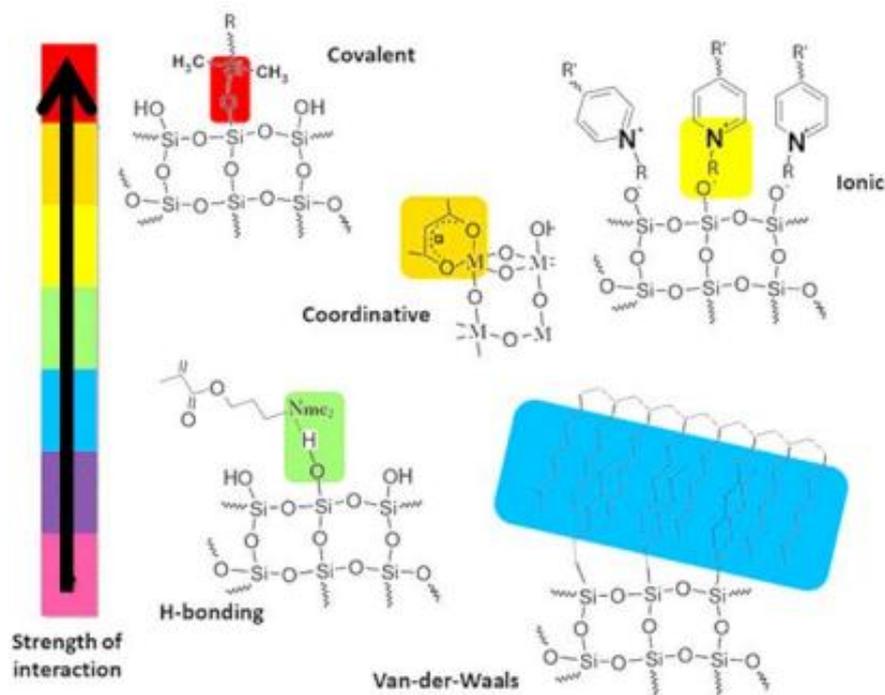


Figure II.1. Interactions trouvées dans les matériaux hybrides et leur résistance relative [95]

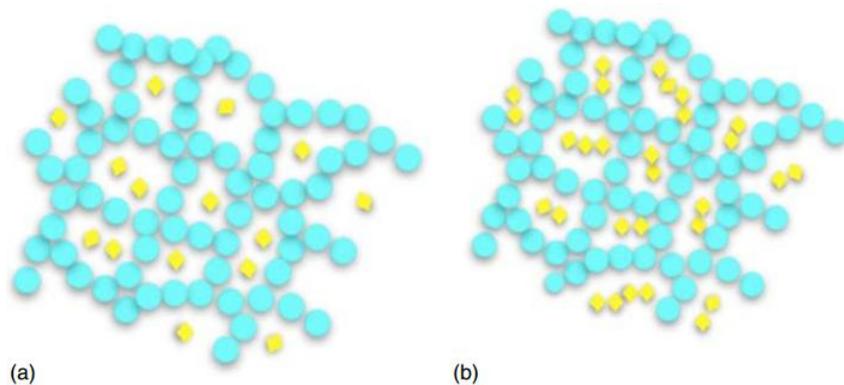


Figure II.2. Représentation structurale des hybrides de classe I. (a) mélanges, (b) réseaux d'interpénétration [96]

II.3.2. Les hybrides de classe II

Les matériaux hybrides de classe II dans lesquels les phases sont liées par des liaisons chimiques. Les hybrides de classe II présentent des liaisons covalentes (Si-C généralement) ou iono-covalentes ou bien des liaisons acides-bases de Lewis entre les réseaux organiques et inorganiques. Donc, il est possible d'ajuster leurs propriétés mécaniques, chimiques et morphologiques à l'application visée grâce au contrôle du degré de couplage entre les deux phases [97]. L'illustration schématique des matériaux hybrides de classe II est présentée à la **Figure II.3**.

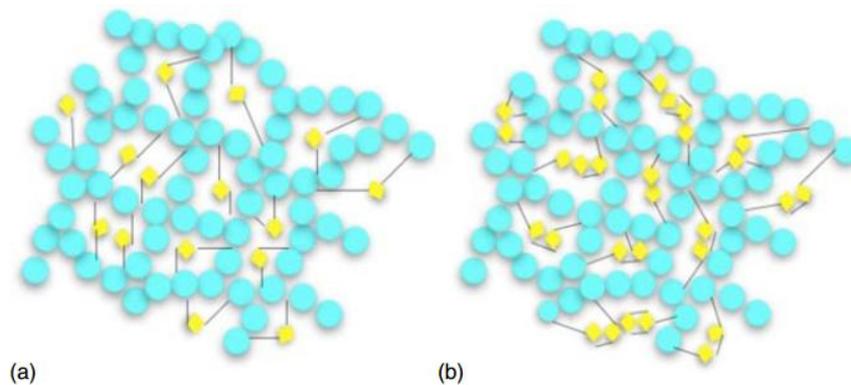


Figure II.3. Représentation structurale des hybrides de classe II. **(a)** blocs de construction reliés par covalence, **(b)** polymères connectés par covalence [98]

Les matériaux hybrides de classe II sont divisés en trois familles :

- ✓ Les hybrides de type co-gel ;
- ✓ Les hybrides mésostructurés ;
- ✓ Les hybrides nanostructurés ou polysilsesquioxanes [94].

D'autre part, les matériaux hybrides peuvent également être classés en trois classes. Quelques exemples de telles classifications sont donnés sur le **Schéma II.4**.

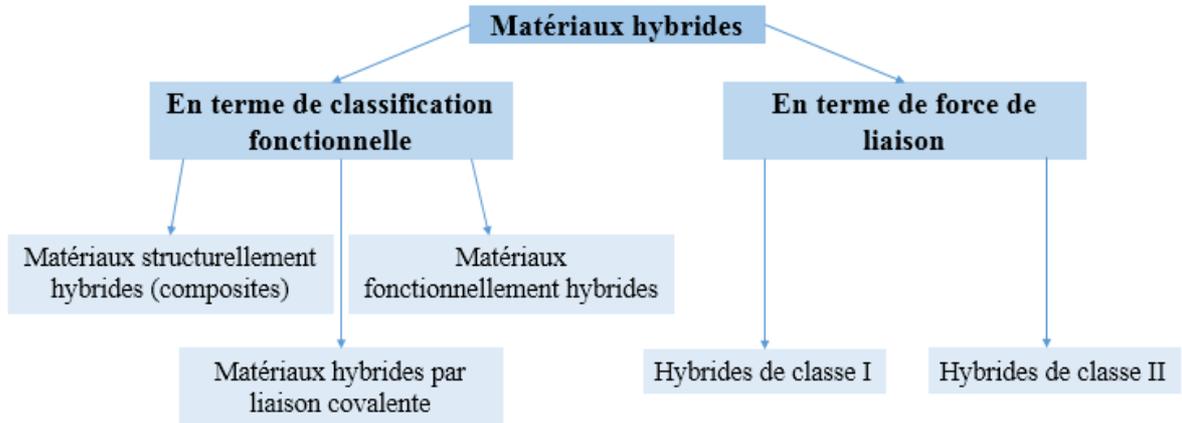


Figure II.4. Classification des matériaux hybrides [98]

Les matériaux structurellement hybrides (composites), les matériaux hybrides par liaison chimique covalente et les matériaux fonctionnellement hybrides. Les matériaux structurellement hybrides sont formés par simulation des orbitales et des électrons en chimie quantique pour harmoniser les fonctions de chaque matériau composant afin de former un nouveau matériau avec de super fonctions. La relation entre ces trois catégories est illustrée à la **Figure II.5**.

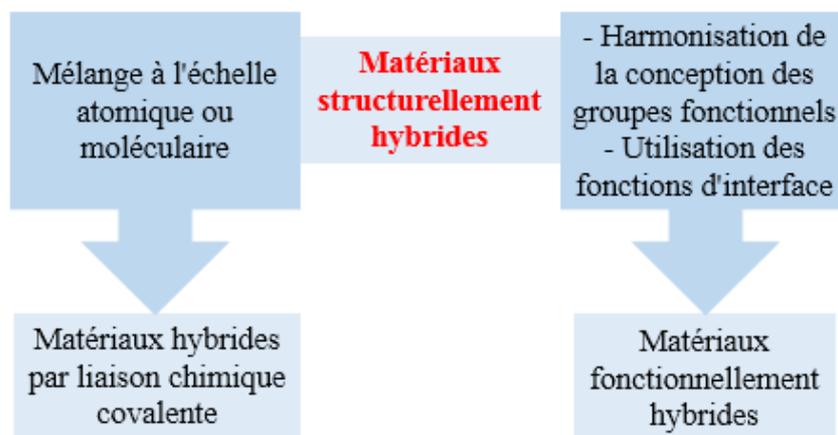


Figure II.5. Relation entre les matériaux structurellement hybrides, les matériaux hybrides par liaison chimique et les matériaux fonctionnellement hybrides [98]

II.4. Stratégies d'élaboration des matériaux hybrides

L'élaboration des matériaux hybrides plus performants représente aujourd'hui un grand intérêt pour de nombreux chercheurs en sciences des matériaux.

Cette étude vise à explorer une nouvelle voie d'élaboration des matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules de silicium (SiO_2). L'objectif est de dégager la voie de synthèse la plus simple à mettre en œuvre et qui respecte l'environnement. En plus, une voie de synthèse qui garantit une bonne efficacité du matériau hybride vis-à-vis du renforcement des polymères thermodurcissables, à savoir l'imperméabilité des agents corrosifs tels que les molécules d'eau (H_2O), l'oxygène (O_2) et le chlore (Cl^-) à travers les revêtements, d'une part la tenue en adhérence des dépôts obtenus sur des substrats en acier doux d'autre part, montrent les gains de propriétés par l'apport des nanofeuillets hybrides.

Il existe de nombreuses études et recherches publiées ayant porté sur la synthèse des matériaux hybrides mais très peu ont effectué une étude approfondie et comparative entre les différentes voies d'élaboration de ce type de matériau. En effet, en fonction de la technique d'élaboration ou de mise en œuvre du matériau, chaque voie est susceptible de conférer au matériau hybride des propriétés spécifiques, notamment en termes de structure, de morphologie et de propriétés physicochimiques, dont dépend la double fonctionnalité recherchée (hydrophobicité/adhérence).

II.4.1. Procédé d'élaboration des matériaux hybrides

Il existe plusieurs voies d'élaboration des matériaux hybrides. Les procédés les plus abordés dans la littérature sont essentiellement divisés en deux types :

- ✓ Les procédés par voie physique ;
- ✓ Les procédés par voie chimique.

La plupart de ces procédés présentent des inconvénients majeurs, notamment sur les plans de l'environnement, de l'économie et de la simplicité. Ce qui représente aujourd'hui un enjeu majeur pour la vulgarisation de l'utilisation de ce type de matériaux dans divers domaines d'application.

Pour pouvoir définir les avantages et les inconvénients apportés par ces procédés, une brève description de chaque méthode s'impose en premier lieu.

II.4.1.2. Élaboration par voie physique

Nous pouvons distinguer quatre méthodes principales de dépôt des systèmes hybrides en couches selon le processus utilisé pour générer le faisceau ionique ou atomique de carbone. Ces

faisceaux peuvent être générés en utilisant une décharge électrique, un canon à ions, par ablation laser, ou encore par pulvérisation.

A. Dépôt ionique

La technique du dépôt ionique ou bien la pulvérisation par faisceau d'ions consiste à introduire un gaz rare au sein d'une enceinte – le plus souvent, c'est de l'argon (Ar). Le matériau à déposer est placé dans un creuset, le substrat à revêtir est placé sur une électrode chargée négativement (cathode) et dans la trajectoire des atomes pulvérisés comme le montre la **Figure II.6**. En produisant une décharge électrique, le gaz (Ar) s'ionise. Le matériau à déposer est chauffé afin de l'obtenir sous forme gazeuse. Ses particules viennent alors se déposer sur le substrat et sont tassées par le bombardement du gaz introduit.

Le dépôt ionique permet de contrôler la structure, la composition, la morphologie et les propriétés physiques du revêtement pendant sa croissance. La faible pression au sein de l'enceinte permet un libre parcours moyen du matériau à déposer de plusieurs dizaines de centimètres. Ainsi, l'adhérence du dépôt créé est plutôt bonne, ce qui représente un avantage considérable de cette méthode. Cependant, la pureté du dépôt n'est pas toujours très bonne, et le coût élevé de cette technique, l'encombrement lié au dispositif expérimental, ainsi que la faible vitesse de dépôt rendent cette méthode moins attractive [90,98].

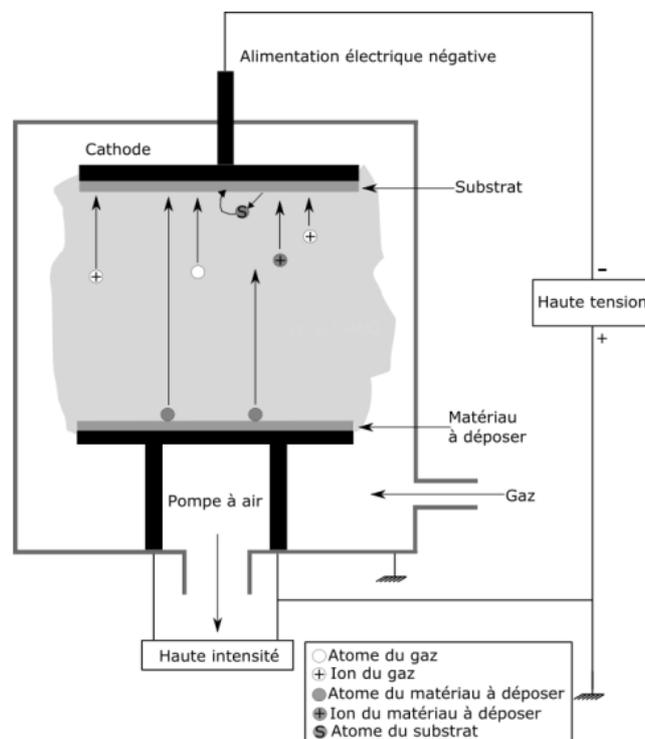


Figure II.6. Schéma représentant le principe de création d'un dépôt ionique [99]

B. Pulvérisation cathodique

La technique de pulvérisation cathodique est un procédé utilisant des plasmas générés dans un gaz à basse pression, très employé pour l'élaboration de couches minces. Suivant la nature de la cible solide, deux types de pulvérisation cathodique sont possibles :

- ✓ La pulvérisation cathodique en courant continu (DC) ;
- ✓ La pulvérisation cathodique radiofréquence (RF).

Le dispositif expérimental utilisé pour la pulvérisation cathodique contient 4 éléments essentiels, comme le représente la **Figure II.7** :

- ✓ Une enceinte équipée pour la pulvérisation (chambre de dépôt) ;
- ✓ Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant d'atteindre des pressions très basses et d'entretenir une pression dynamique stable durant la période de dépôt ;
- ✓ Un générateur de haute tension (continue DC ou radiofréquence RF) ;
- ✓ Un système d'injection de gaz.

Le principe de cette méthode est de polariser le substrat à revêtir qui est placé sur une électrode chargée positivement (anode) et le matériau à déposer placé sur une électrode chargée négativement (cathode).

Après avoir injecté de l'argon (Ar) dans l'enceinte et induit un champ électrique entre les deux électrodes, l'Ar va se polariser positivement par ionisation, donc création de plasma. Puisque le matériau à déposer est polarisé négativement, les ions ainsi créés vont venir heurter fortement le matériau et par la suite éjecter des atomes, qui vont ensuite se déposer sur le substrat grâce à la transmission d'énergie cinétique obtenue via les cations de l'Ar.

L'avantage de cette seconde technique est de produire des couches minces avec une bonne adhérence et une meilleure homogénéité de la structure, mais le système est coûteux et plus complexe. Le dépôt s'effectue plus lentement. En outre, il est possible que des résidus du gaz utilisé se trouvent dans le dépôt **[90,99]**.

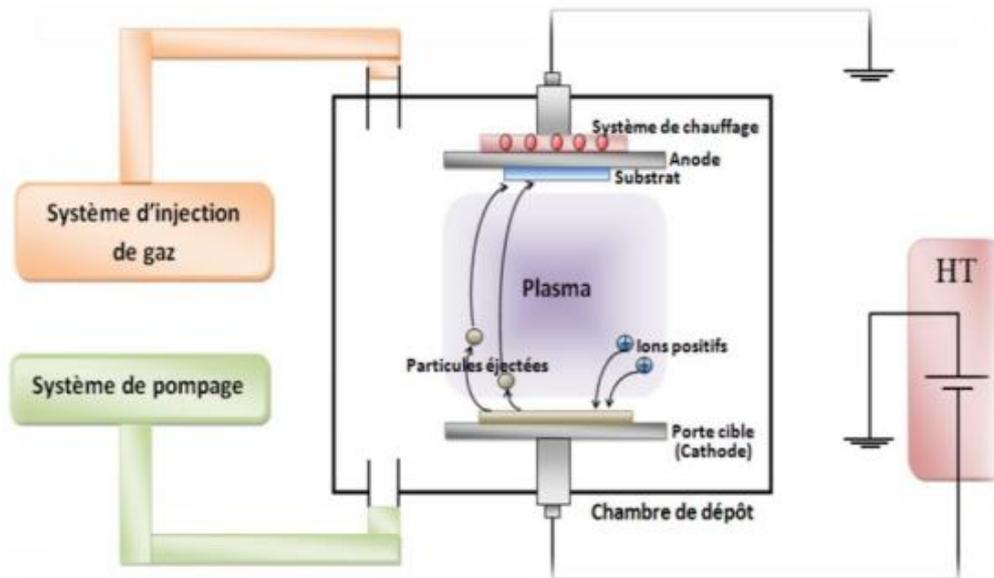


Figure II.7. Schéma représentant le principe de la pulvérisation cathodique sous vide [100]

C. Dépôt par ablation laser

La technique de dépôt par ablation laser ou Pulsed Laser Deposition, (PLD) est très connue pour ces capacités d'élaboration de films de matériaux hybrides simples ou complexes avec de bonnes propriétés cristallographiques et physiques, difficiles à obtenir par d'autres techniques. Avec l'ablation laser, une cible placée dans une enceinte sous ultravide du matériau à déposer est irradiée par un faisceau laser impulsionnel. Les impulsions laser permettent la vaporisation du matériau à déposer en quelques nanosecondes. Par la suite, ce matériau est éjecté sous la forme d'un panache plasma et se condense sur un substrat à revêtir chauffé ou non placé en vis à vis, ce qui conduit à la formation et à la croissance d'un film pour former un revêtement **(Figure II.8)**.

Les avantages de cette technique sont multiples. Nous pouvons contrôler les espèces éjectées (atomes, ions, petites molécules) en jouant sur les paramètres expérimentaux. Elle permet le dépôt de nombreux matériaux allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères. Ce procédé est connu pour permettre le dépôt couche par couche, ce qui permet la réalisation de films minces hybrides cristallins de très faible rugosité. Enfin, ce procédé est très connu à l'échelle laboratoire [90-101].

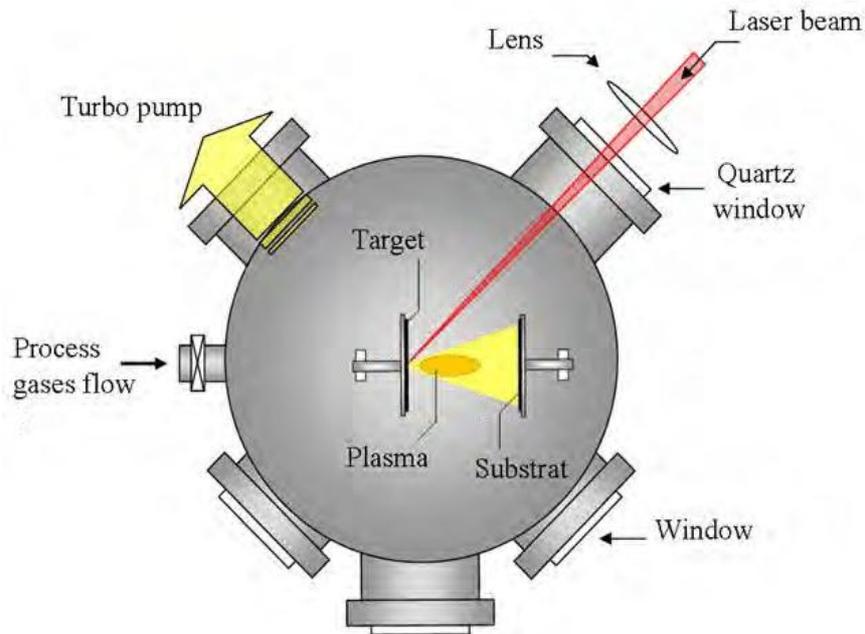


Figure II.8. Schéma de principe du procédé de dépôt par ablation laser [102]

II.4.1.2. Élaboration par voie chimique

L'élaboration par voie chimique est un procédé qui repose sur des réactions de surface où le précurseur fluide (liquide ou gazeux) subit une réaction chimique conduisant à un dépôt préférentiellement sur le substrat. Cette méthode permet également de développer des procédés sélectifs. **Nous pouvons** distinguer deux grandes catégories de dépôts par voie chimique selon la phase du précurseur liquide ou gazeuse. Une classification des procédés par voie chimique est présentée en **Figure II.9**.

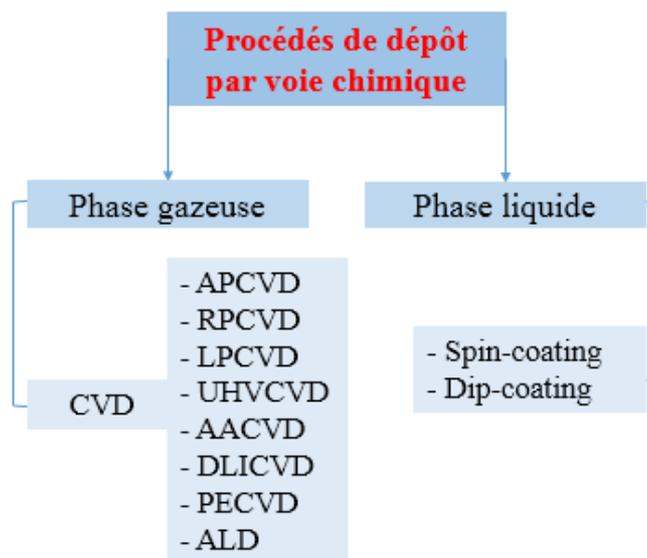


Figure II.9. Classification des procédés par voie chimique [103]

A. Phase gazeuse

A.1. Procédé non assisté

À partir de la décomposition de précurseurs gazeux, ce procédé permet de déposer des couches sur un substrat chauffé. Le plus souvent, nous trouvons comme précurseurs des hydrocarbures, hydrures mais aussi des chlorures, fluorures, iodures, bromures et des organométalliques.

Les matériaux déposés sont très adhérents sur les substrats et très denses, proches de la densité théorique du diamant, ce qui permet de créer des dépôts de couche très dure. La structure granulaire, la vitesse de dépôt, l'orientation cristallographique de croissance et l'épaisseur des couches peuvent être contrôlées. Ce procédé peut être utilisé pour recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité de la surface. Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter le substrat. Cette température est en général comprise entre 500 °C et 2000 °C selon le type du matériau à déposer [103].

A.2. Procédé assisté par plasma

La technique de dépôt par voie chimique assistée par plasma est une technique qui permet de réaliser des couches à partir de précurseurs et de coréactifs, introduits simultanément, afin d'aboutir au dépôt désiré localement sur le substrat. Les réactions chimiques entre le matériau à déposer et le substrat sont assistées par une décharge électrique à l'aide d'un arc électrique (plasma thermique) ou d'une décharge alternative radiofréquence entretenue (plasma froid).

Ce procédé de dépôt assisté par plasma est décliné en plusieurs techniques, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD), Remote Plasma Chemical Vapor Deposition ou (RPCVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD). Nous pouvons citer que ce type de dépôt permet également, par dissociation et ionisation des coréactifs, d'augmenter les vitesses de dépôt en maintenant une température du substrat basse, inférieure à < 300 °C.

L'avantage du procédé assisté par plasma par rapport au procédé non assisté est la possibilité de créer des dépôts sur des substrats qui sont maintenus à basse température. L'inconvénient principal de ce procédé est la difficulté de déposer des substances pures et l'interaction du plasma avec les substrats qui peut éventuellement conduire à des couches sur des pièces de formes complexes [104].

B. Phase liquide

Les procédés de dépôts des couches hybrides organiques-inorganiques les plus utilisés à partir d'un précurseur en phase liquide sont le spin-coating et le dip-coating.

B.1. Dépôt par spin et dip-coating

Spin-coating signifie élaboration d'un film mince sur un substrat en rotation (**Figure II. 10 [b]**). Cette méthode consiste à déposer quelques gouttes du précurseur liquide sur un substrat qui est en rotation. Par étalement du précurseur soumis à la force centrifuge, une couche mince uniforme de quelque nm à quelque μm se forme. L'épaisseur de la couche obtenue dépend de plusieurs paramètres : la température de la matière à déposer et la vitesse de rotation du substrat.

Dip-coating signifie élaboration d'un film mince par trempage du substrat dans le liquide (**Figure II. 10 [a]**). Cette méthode consiste à tremper le substrat dans une matière liquide contenant les précurseurs. Le dépôt est réalisé sur tous les côtés du substrat. L'épaisseur de la couche obtenue dépend de plusieurs paramètres : la température du milieu, la température de la matière à déposer, la vitesse de sortie du substrat du liquide. Les deux techniques sont schématisées ci-dessous [104].

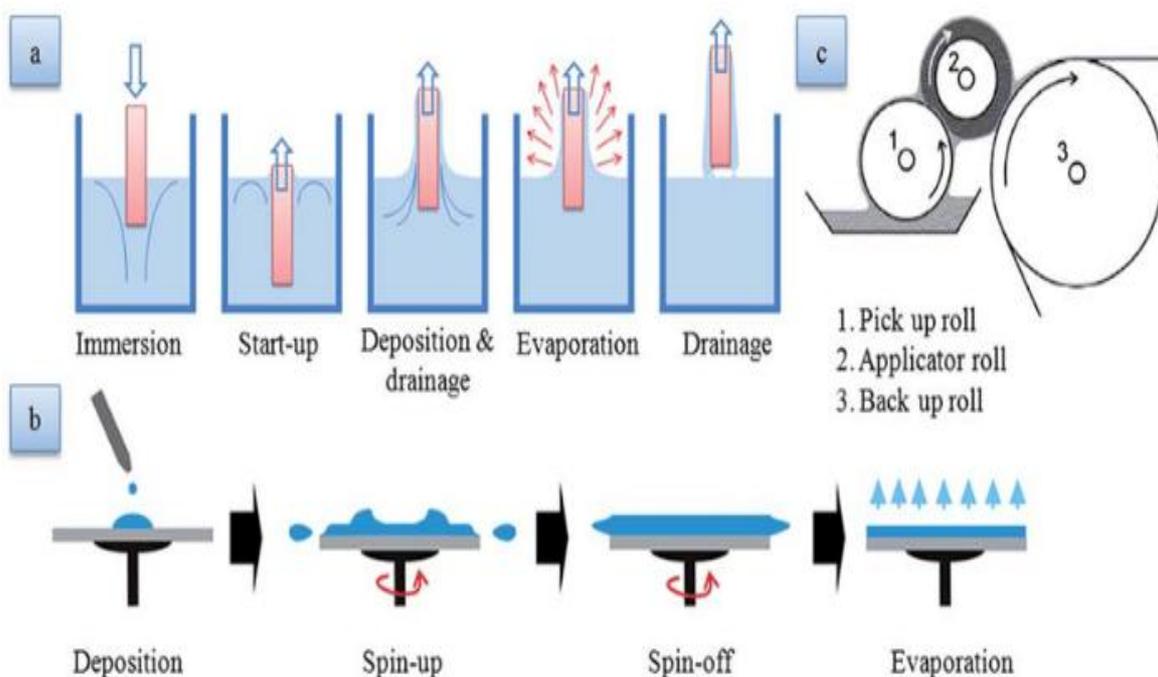


Figure II.10. Techniques de dépôt (a) dip et (b) spin-coating [105]

II.4.1.3. Élaboration par voie électrochimique

A. Électrodéposition

L'électrodéposition est une technique électrochimique simple à mettre en œuvre et très utilisée pour l'élaboration des revêtements hybrides organiques/inorganiques, des couches métalliques, des semi-conducteurs (oxyde d'étain et d'indium ou ITO) et aussi des couches minces d'oxydes transparents.

Elle permet d'obtenir des couches de différentes morphologies et d'épaisseurs bien contrôlées. Cette méthode permet également de contrôler les propriétés des couches, à savoir : la stœchiométrie, le taux de dopage, la dureté, la résistance à la corrosion, la tolérance de la chaleur, la conductivité électrique ou encore la valeur du gap. Le procédé consiste à plonger le substrat conducteur comme cathode (électrode de travail) dans un bain électrolytique d'ions précurseurs et d'imposer un courant électrique ou un potentiel pour former des couches minces **(Figure II.11)**. Par définition, l'électrolyte est le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire [106].

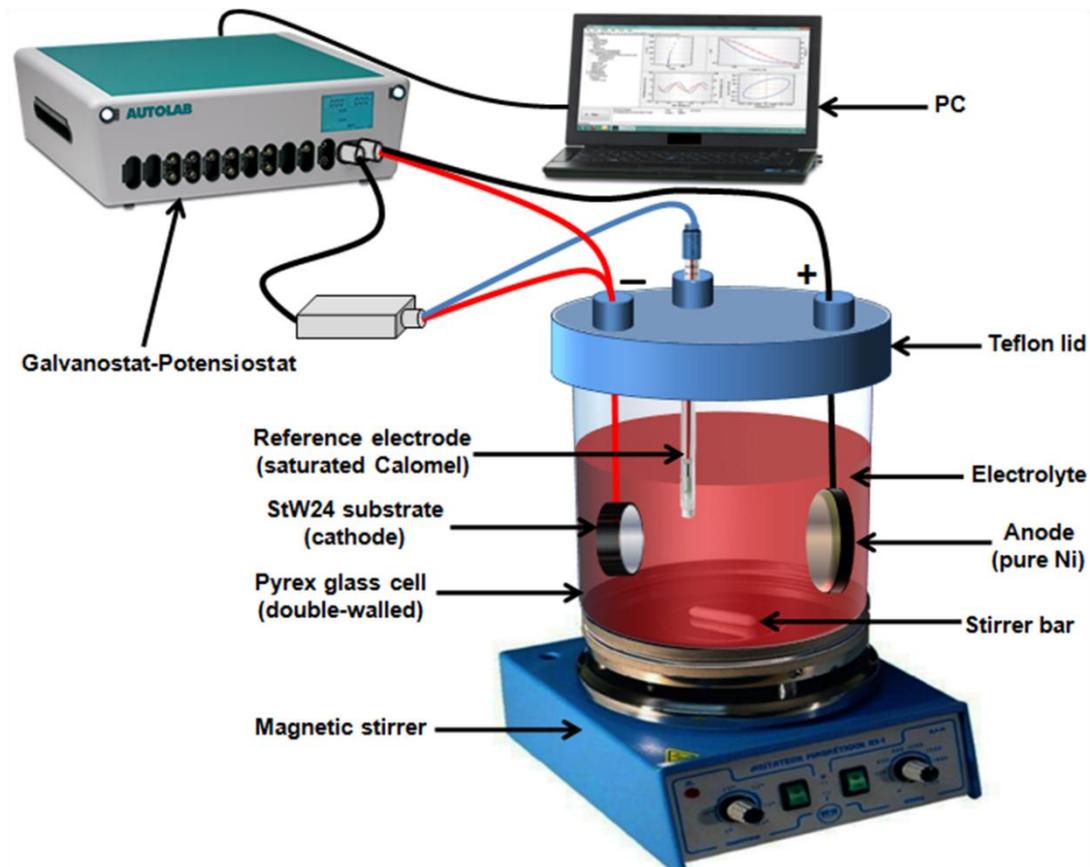


Figure II.11. Schéma de principe de la technique d'électrodéposition [108]

Cette technique d'élaboration présente les avantages suivants :

- ✓ La possibilité de déposer des couches sur des substrats de forme géométrique complexe ;
- ✓ Plusieurs types de milieux électrolytiques peuvent être envisagés (aqueux, organique, sel fondu, etc.) ;
- ✓ Une technique simple et non coûteuse ;
- ✓ Le dépôt des couches à des températures ambiantes ;
- ✓ Une technique respectueuse de l'environnement [107].

II.4.1.4. Incorporation de nano-objets performants inorganiques dans une matrice organique

La méthode consiste à introduire des nano-objets performants aux propriétés optimisées dans un polymère. On distingue deux techniques principales :

A. Le procédé en voie fondue

Les charges inorganiques sont mélangées au polymère (phase organique) à l'état fondu dans un malaxeur ou dans une extrudeuse (mono-vis ou bi-vis). La bonne dispersion de la charge inorganique est assurée par le cisaillement mécanique qui brise les agrégats, et par l'insertion des macromolécules organiques à l'état fondu entre les nano-objets inorganiques. Toutefois, le recours à cette méthode nécessite une bonne affinité organique/inorganique ou un traitement préalable de la surface de la phase inorganique et/ou de la phase organique de façon à éviter l'agglomération des grains dans le matériau hybride.

B. Le procédé en voie solution

Cette voie nécessite l'utilisation d'un solvant qui permet d'améliorer la dispersion et la compatibilité entre les deux phases organique/inorganique. Pour cela, il est nécessaire que le solvant utilisé soit miscible et qu'il développe des interactions favorables avec la partie inorganique. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la température de mise en œuvre et la viscosité du milieu réactionnel. En revanche, l'étape d'extraction du solvant (généralement par évaporation) est cruciale, car il faut empêcher les nanocharges inorganiques de s'agglomérer à nouveau [109].

II.4.1.5. Des nouvelles stratégies de synthèse

Le développement de nouveaux procédés de synthèse des matériaux hybrides est associé à une compréhension approfondie des mécanismes de formation et de croissance de ce type de

matériaux. En particulier, le rôle et la taille de chaque phase (organique/inorganique) sur la forme finale. Le développement de nouvelles stratégies de synthèse basées sur la réactivité reste aujourd'hui un enjeu majeur et un point critique du développement des techniques de synthèse. Nous soulignons quelques nouvelles stratégies de synthèse des architectures hybrides existant dans la littérature récente.

✓ Ship-in-a-bottle : c'est une nouvelle technique de synthèse des membranes hybrides, en tant que matériaux potentiels très utilisés dans le domaine de la séparation des gaz (**Figure II.12**). C'est une technique très flexible pour introduire des fonctionnalités organiques dans des matériaux mésoporeux inorganiques via une polymérisation confinée sous pression et haute température. Cette méthode permet d'obtenir des films uniformes d'un polymère réactif à l'intérieur des pores d'un matériau inorganique, ce qui rend ensuite possible leur utilisation comme membranes multifonctionnelles [109–112].

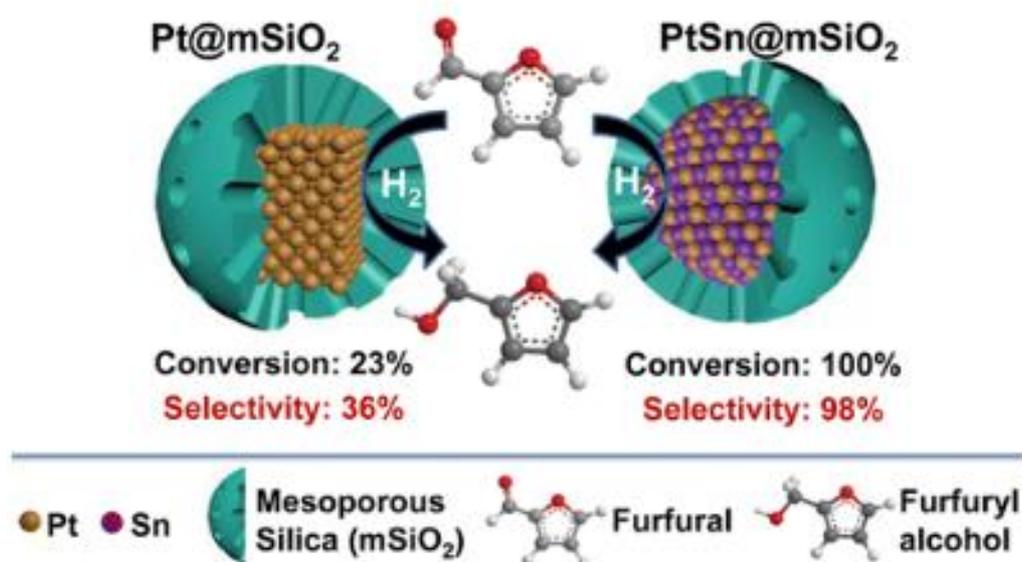


Figure II.12. Illustration schématique de la stratégie de synthèse « ship-in-a-bottle » [113]

✓ Twin polymerization : c'est une nouvelle approche de synthèse, dans laquelle les deux polymères distincts sont synthétisés à partir d'un monomère de source unique, ce qui en fait un excellent moyen pour la synthèse de matériaux hybrides. Le principe de cette technique est assez simple : un composé défini, le monomère jumeau, « the twin monomer », réagit en une seule étape pour former deux homopolymères distincts (**Figure II.13**). Cette réaction constitue en quelque sorte la contrepartie de la copolymérisation [114].

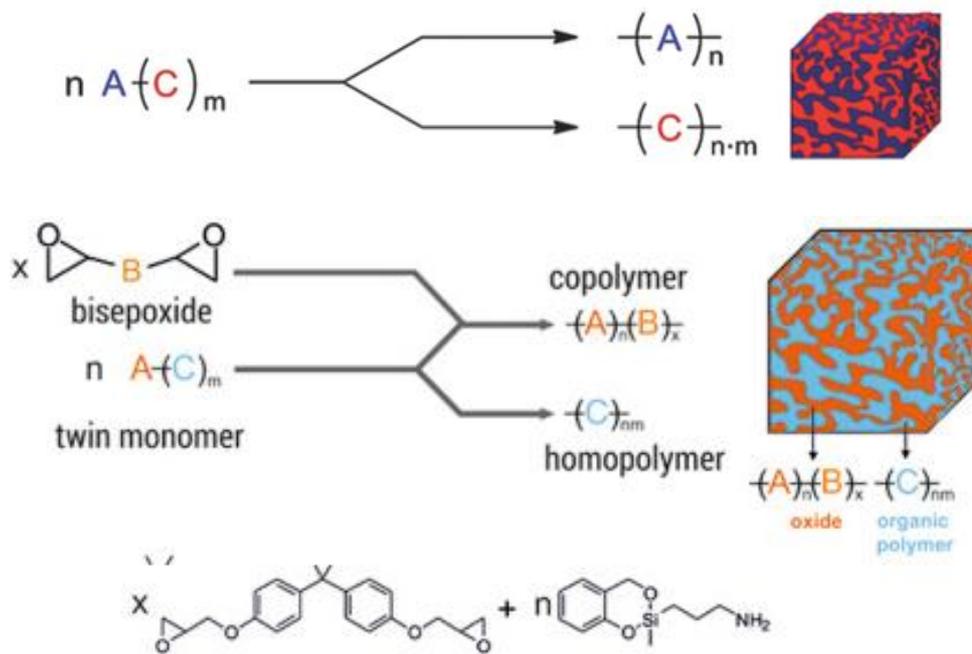


Figure II.13. Illustration schématique de la stratégie de synthèse "Twin polymerization" [114, 115]

II.4.1.6. Procédé sol-gel

Aujourd'hui, la mise au point de procédés peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de nouveaux matériaux fait toujours l'objet des préoccupations principales de la communauté scientifique.

Dans ce contexte, la méthode sol-gel s'est imposée comme un vrai moyen privilégié par rapport à celles beaucoup plus lentes et plus coûteuses, décrites ci-dessus. La méthode sol-gel permet de synthétiser toutes sortes de nouveaux matériaux tels que les céramiques, les verres et les matériaux hybrides organiques/inorganiques, sans passer par d'autres étapes intermédiaires comme la décomposition, la fusion, etc. Ce procédé s'effectue par simple polymérisation des précurseurs moléculaires de différentes natures (analogue à la polymérisation organique) dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses et inférieures à celles des méthodes conventionnelles (CVD, PVD, etc.). Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et inorganiques pour former de nouvelles catégories de matériaux hybrides, possédant des propriétés intrinsèques. Comme ce procédé met en jeu des précurseurs en solutions qui sont généralement facilement purifiables, il est possible donc d'obtenir des matériaux hybrides purs, homogènes et performants [91 116 117].

Dans ce travail, le procédé sol-gel a été choisi comme stratégie d'élaboration de nouveaux matériaux hybrides. Ces matériaux hybrides sont élaborés à partir de deux différentes combinaisons d'organosilanes. Par la suite, les composites hybrides se feront avec la résine époxy, largement utilisée dans les revêtements, dont les propriétés barrières nécessitent d'être renforcées.

Selon la nature chimique des précurseurs moléculaires utilisés, nous distinguons deux voies de synthèse :

- ✓ La voie purement inorganique, impliquant l'utilisation de sels métalliques (chlorures, nitrates, acétates, oxychlorures, etc.) ;
- ✓ La voie métallo-organique, à base d'alcoxydes métalliques (des alcoxydes de silicium, de métaux de transition comme le titane, etc.).

Dans le cas de notre étude, ce sont les alcoxydes métalliques qui nous intéressent plus particulièrement. Ce sont des molécules de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n, et OR un groupe alcoxyde [94].

Le mécanisme de conversion de ces molécules en un réseau tridimensionnel procède en deux étapes. Une étape d'hydrolyse partielle ou totale des groupes alcoxydes en groupes hydroxyle suivie d'une étape de condensation des groupes hydroxyles entre eux pour former des oligomères, puis des macromoléculaires tridimensionnels. Au cours de cette dernière étape (condensation), des liaisons chimiques, appelées liaisons siloxane (Si—O—Si) vont être formées dans le cas du silicium (SiO_2) [53,54]. Les mécanismes impliqués dans le processus de polymérisation sol-gel repose essentiellement sur deux réactions :

1. Réaction hydrolyse (des groupements alcoxydes « Si—OR ») ;
2. Réaction condensation (des groupements hydroxyle « Si—OH ») [91].

A.1. Réaction d'hydrolyse, cas du silicium

La réaction d'hydrolyse, appelée également phase d'activation, correspond à l'étape d'initiation du processus de polymérisation sol-gel de précurseurs moléculaires en milieu aqueux et conduit à une hydroxylation partielle ou totale du composé métallo-organique. Dans notre étude, pour la synthèse des hybrides, nous utiliserons majoritairement des molécules d'organosilane : le tétraéthoxysilane ou le TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$).

L'incorporation de molécule de TEOS dans une solution aqueuse permet d'amorcer la formation de fonctions hydroxyles autour des atomes de silicium. Le TEOS est solvaté par les molécules d'eau et le mécanisme d'hydrolyse se produit par une attaque nucléophile au niveau de l'atome de silicium par l'oxygène contenu dans la molécule d'eau. Cette étape consiste à la formation de groupements silanols (Si—OH) réactifs et hydrophiles, ainsi qu'à la libération d'éthanol comme produits secondaires. Le mécanisme de substitution nucléophile des groupements —OH n'est pas direct et se déroule en plusieurs étapes jusqu'à ce que tous les groupements —OR soient substitués (hydrolyse totale).

Dans le cas de TEOS, le temps d'hydrolyse est très lent. Cette faible réactivité est causée à la fois par une coordinance satisfaite de l'atome de silicium (Si) ainsi que par son faible caractère électrophile. La présence d'un catalyseur est donc indispensable pour réduire les temps de réaction d'hydrolyse à des durées acceptables. En plus, le type de catalyseur utilisé a une influence significative sur la structure morphologique du réseau inorganique final [91,93,118].

Il existe plusieurs supports catalytiques dans le cas de TEOS : les acides, les bases et les fluorures.

A.1.1. Catalyse acide : $\text{pH} < 7$

L'hydrolyse des groupes alcoxydes —OR est plus rapide et complète lorsque le $\text{pH} < 7$. En condition acide, le précurseur TEOS est très rapidement protoné. Le silicium devient ainsi plus électrophile, car sa densité électronique diminue fortement et il est donc plus susceptible d'être attaqué par les molécules d'eau. Une substitution nucléophile bimoléculaire est alors favorisée au niveau de l'atome de silicium et va générer de l'éthanol comme produit secondaire. Ce mécanisme conduit également à la formation temporaire d'un trigone bipyramidal penta coordonné. Une liaison Si—OH se trouve affaiblie et le départ de l'alcool est favorisé (Figure II.14). En milieu acide, les groupements silanols $\text{Si}(\text{OH})_4$ sont protonés, ce qui donne aux atomes de silicium un caractère plus électrophile et les rend plus sensibles aux attaques nucléophiles, ce qui explique l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse en présence d'un catalyseur acide.

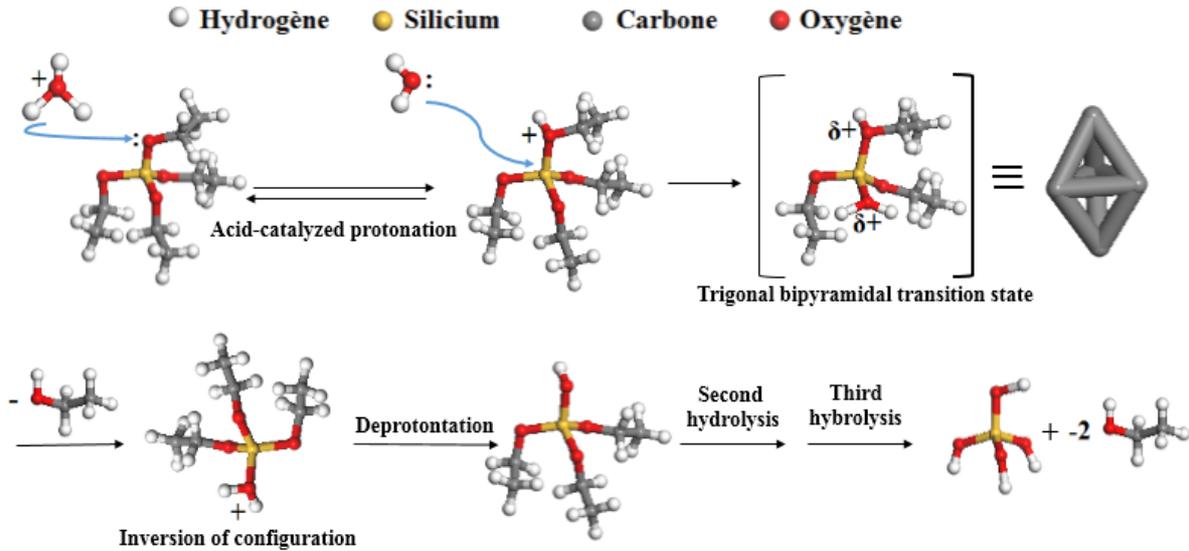


Figure II.14. Représentation du mécanisme d'hydrolyse du TEOS dans le cas d'une catalyse acide [91,93]

La réaction inverse de l'hydrolyse est appelée estérification (**Figure II.15**) :

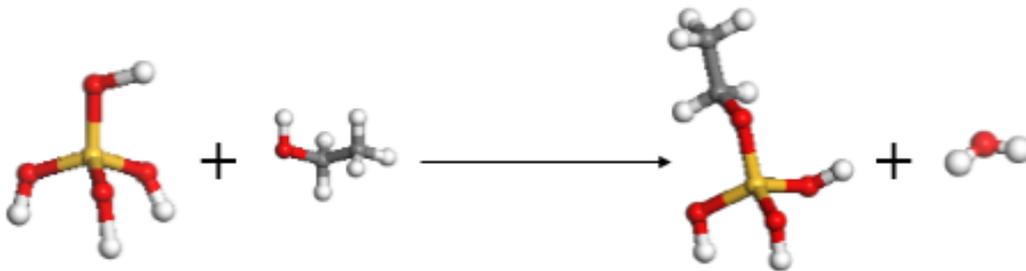


Figure II.15. La réaction inverse de l'hydrolyse [118]

A.1.2. Catalyse basique : pH > 7

Le mécanisme d'hydrolyse en milieu basique est une substitution nucléophile de type S_N2 . Cependant, contrairement à la catalyse acide, la substitution est générée par des anions hydroxydes ($-OH$) nucléophiles qui sont produits par la dissociation des molécules d'eau en présence de bases fortes. Le précurseur TEOS est déprotoné. Un mécanisme de substitution nucléophile est alors favori par l'attaque rapide des anions hydroxydes de l'atome de silicium tout en remplaçant le groupement $-OR$ avec une inversion de la configuration tétraédrique (**Figure II.16**). Les effets stériques sont plus importants avec une catalyse basique, car l'atome de silicium acquiert une faible charge négative lors de la déprotonation. L'hydrolyse en milieu basique est dépendante à la fois de facteurs stériques et inductifs.

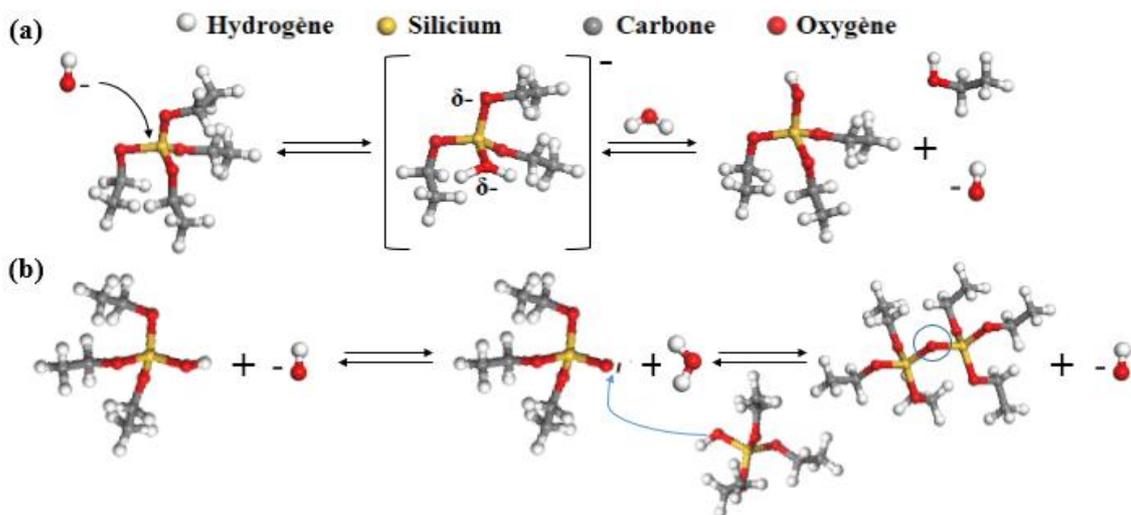


Figure II.16. Représentation du mécanisme d'hydrolyse du TEOS dans le cas d'une catalyse basique [91,119]

B. Réaction de condensation, cas du silicium

Dès lors que l'hydrolyse des précurseurs alcoxydes est effectuée, l'étape de condensation peut être initiée. Cette deuxième étape consiste en une réaction des groupements de silanols entre eux pour aboutir à la formation de dimères dans un premier temps, puis d'oligomères. Les oligomères réagissent par la suite les uns avec les autres en se regroupant grâce à des liaisons siloxanes (Si—O—Si) hydrophobes et en formant ainsi un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Le produit obtenu aura par la suite la capacité d'interagir avec les groupements hydroxyles -OH en surface avec d'autres matériaux par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Une liaison covalente viendra ensuite remplacer la liaison hydrogène consécutivement à la perte des molécules d'eau.

L'hydrolyse partielle ou complète des groupements —OR en —OH favorise la croissance des chaînes, qui est décrite par les deux mécanismes suivants :

- ✓ L'alcoxolation ;
- ✓ L'oxolation.

Au cours de la réaction d'alcoxolation (**Figure II.17**), un alcoxyde métallique partiellement hydrolysé réagit avec un alcoxyde métallique et les produits de réaction sont un alcool et une liaison chimique métaloxane M—O—M (métal-oxygène-métal), appelée liaison siloxane (Si—O—Si) dans le cas du silicium, va être formée.

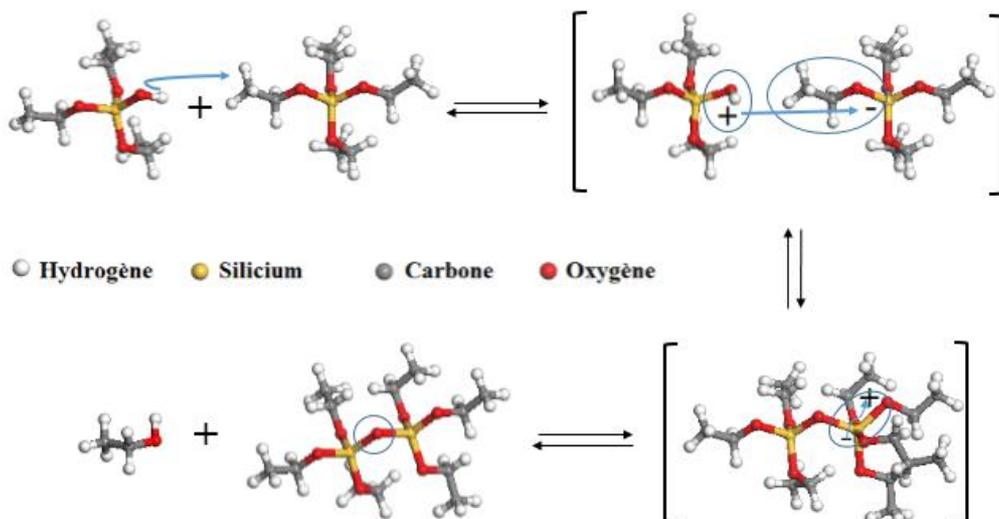


Figure II.17. Mécanisme réactionnel d'alcoxolation [117,119]

La réaction inverse de l'alcoxolation est appelée alcoolyse (**Figure II.18**) :

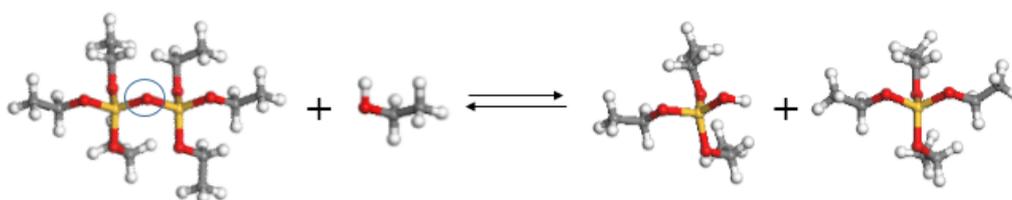


Figure II.18. Réaction inverse de l'alcoxolation [117,119]

La seconde réaction et une réaction inverse de l'étape d'hydrolyse, l'oxolation, est une réaction entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés suivant le mécanisme présenté en **Figure II.19**. Les produits de réaction sont alors une molécule d'eau et un pont siloxane.

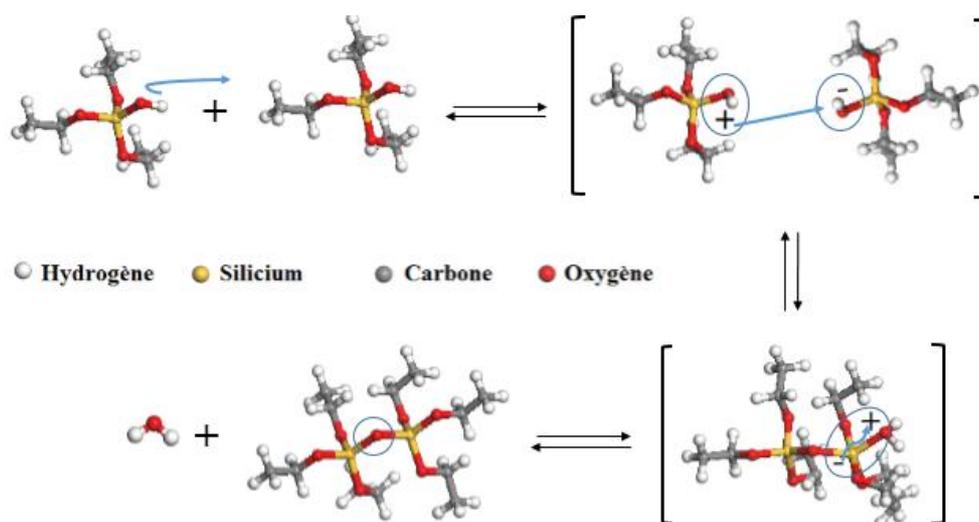


Figure II.19. Mécanisme réactionnel d'oxolation [117,119]

La réaction inverse de l'oxolation est l'hydrolyse (**Figure II.20**) [117,119] :

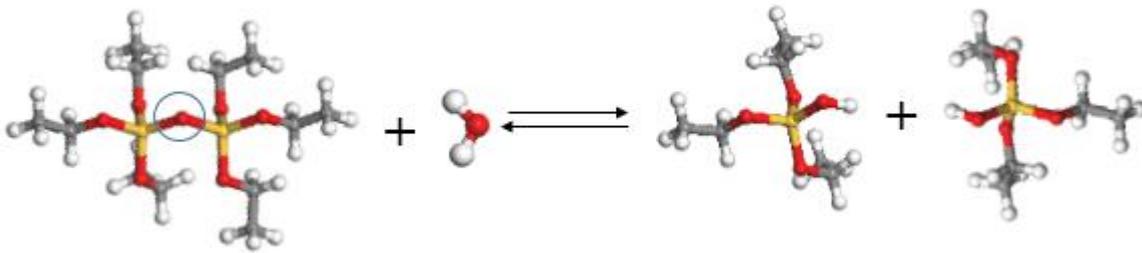


Figure II.20. La réaction inverse de l'oxolation [117,119]

C. Facteurs influençant les réactions sol-gel

De nombreux paramètres ont une influence non négligeable sur la réaction et la vitesse d'hydrolyse-condensation du procédé sol-gel et sur la structure finale du produit, tels que :

- ✓ La concentration des réactifs (taux d'hydrolyse) ;
- ✓ La nature du solvant ;
- ✓ La nature du précurseur ;
- ✓ Le type de catalyseur (pH) ;
- ✓ Les agents complexants ;
- ✓ La température.

C.1. La concentration des réactifs (taux d'hydrolyse)

La concentration des précurseurs alcoxydes et des réactifs est primordiale car elle permet de contrôler le taux et la cinétique de la réaction d'hydrolyse du procédé sol-gel influent donc sur la structure des produits condensés. Il est nécessaire pour que le gel (gélification) ait lieu que le sol ne soit pas stable et qu'il ne précipite pas. De même, la concentration en H₂O dans le milieu réactionnel joue un rôle déterminant dans l'homogénéité du sol. Pour que la réaction d'hydrolyse soit complète, 4 molécules d'H₂O sont nécessaires pour un alcoxyde tétravalent tel que le TEOS. En effet, H₂O est le réactif qui permet l'hydrolyse des précurseurs alcoxydes et donc d'initier la réaction de gélification (polymérisation du gel). Cependant, il est important de souligner qu'avec un fort taux d'hydrolyse, la charge partielle des groupements OR devient de plus en plus positive. Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape qui limite la réticulation du réseau tridimensionnel. Cette concentration en H₂O est exprimée en taux d'hydrolyse et la réaction d'hydrolyse peut alors être totale lorsque $W \leq 4$.

$$W = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]} \quad \text{II.1}$$

Ce paramètre W va contrôler l'équilibre des réactions et donc il influencera sur la morphologie finale du matériau formé. Un fort taux W correspond à un excès d'eau. On observe trois principaux domaines :

- ✓ Très faible taux d'hydrolyse $W < 1$: condensation régie par la formation de ponts oxygènes entre deux atomes métalliques par alcoxylation tout en libérant une molécule d'alcool. Aucune gélification ni précipitation ;
- ✓ $1 < W < n$: formation d'un réseau relativement réticulé (matériaux sous forme de fibres ou revêtements) ;
- ✓ $W \geq n$: formation de polymères très réticulés ou de gels colloïdaux [117,120-122].

C.2. La nature du solvant

Les solvants permettent à la fois d'obtenir une solution homogène et de contrôler la concentration des réactifs. Les alcoxydes étant très réactifs vis-à-vis de l' H_2O , il est nécessaire de mélanger les précurseurs alcoxydes dans un solvant commun. Ce solvant commun est en général un alcool et plus précisément l'alcool qui possède le même groupement $-OR$ que l'alcoxyde utilisé : on l'appelle alors alcool parent. L'utilisation de l'alcool parent permet d'éviter des réactions d'échange entre les différents constituants. En effet, les alcoxydes métalliques réagissent avec de nombreux alcools et des réactions d'échange de groupements alcool peuvent avoir lieu suivant la **Figure II.21**.

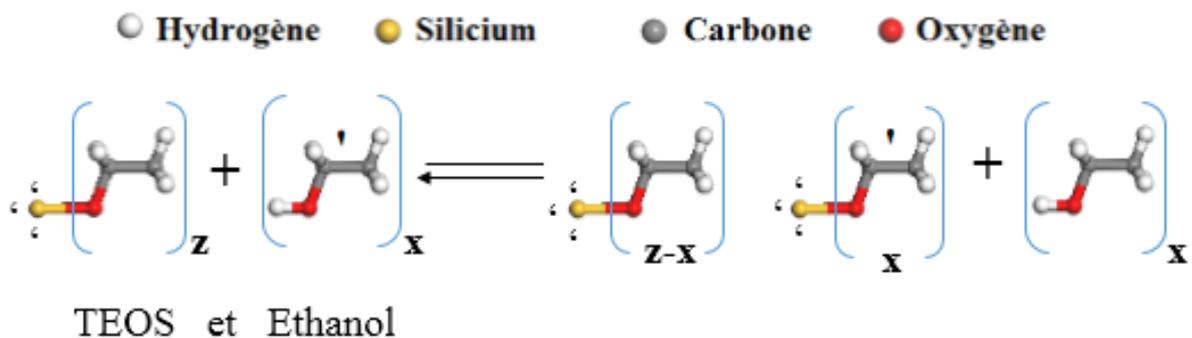


Figure II.21. Réaction d'échange de groupements alcool [117, 122].

Les solvants dans le procédé sol-gel ne se limitent pas à l'alcool. Le choix du solvant utilisé est dicté par son influence sur les vitesses de réaction. Les solvants peuvent être protiques, c'est-à-dire donneurs de protons, contrairement à un solvant aprotique, polaire ou apolaire.

I. Artaki et al. ont classé les solvants en trois catégories [123] :

- ✓ Un solvant protique et polaire (accroît la vitesse d'hydrolyse) ;

- ✓ Un solvant aprotique et polaire ;
- ✓ Un solvant aprotique et apolaire.

C.3. La nature du précurseur

La cinétique est déterminée par la nature chimique du précurseur alcoxyde, en particulier son électronégativité et son nombre de coordination et l'encombrement stérique. Plus le nombre de coordination est faible et plus l'électronégativité du métal est élevée, moins la vitesse de gélification est importante. Les alcoxydes métalliques réagissent violemment et de façon exothermique avec l'eau. En effet, l'atome métallique des alcoxydes possède une charge partielle positive importante (**Tableau II.1**) tout comme l'atome d'oxygène en possède une, mais négative. Or, plus la différence entre des charges partielles opposées est grande, plus la réaction est brutale.

Tableau II.1. Charges partielles positives $\delta(M)$ de quelques alcoxydes métalliques [124]

Alcoxyd	Zr(OEt)	Ti(OEt)	Nb(OEt)	Ta(OEt)	VO(OEt)	W(OEt)	Si(OEt)
e	4	4	4	4	4	4	4
$\delta(M)$	+ 0,65	+ 0,63	+ 0,53	+ 0,49	+ 0,46	+ 0,43	+ 0,32

L'augmentation de l'encombrement stérique du groupe alkyl conduit à une diminution de la vitesse d'hydrolyse lorsqu'il augmente. En effet, plus la molécule est encombrée par des groupements, moins le site actif est accessible, ce qui a pour conséquence la diminution de la réactivité.

C.4. Le type de catalyseur (pH)

Les catalyseurs sont des espèces qui favorisent les réactions sans intervenir dans le bilan final de la réaction. Ils peuvent être classés en trois catégories :

- ✓ Les acides (HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃CO₂H, HF) ;
- ✓ Les bases (NH₄OH, NaOH) ;
- ✓ Les agents nucléophiles (KF, NH₄F, DMP).

La cinétique d'hydrolyse/condensation du précurseur alcoxyde est rapide pour un pH acide ou alcalin, mais il décroît dès qu'on s'approche d'un pH neutre.

C.5. Les agents complexants

L'utilisation d'agents complexants tels que les ligands comme les B-dicétones permet de stabiliser les alcoxydes métalliques et par conséquent de diminuer leur réactivité. En effet, les B-dicétones possèdent une forme énolique ayant des groupes hydroxyles qui réagissent avec les alcoxydes métalliques pour former des complexes. Ces complexes forment un encombrement stérique qui limite l'hydrolyse des précurseurs [118].

C.6. La température

C'est un procédé de synthèse à basse température qui nous permet de passer de l'état sol à l'état gel par des réactions d'hydrolyse et de condensation. L'augmentation de la température permet d'accroître les cinétiques de réactions sol-gel. Le **Tableau II.2** présente les temps de gélification du précurseur inorganique (TEOS) en fonction du catalyseur utilisé (acide ou basique) à température ambiante.

Tableau II.2. Les temps de gélification de la molécule de TEOS en fonction du catalyseur utilisé (acide ou basique) à température ambiante [93]

Acide ou base	Concentration [Acide ou base / TEOS]	pH	Temps (h)
HF	> 0,05	< 0,5	< 0,05
HF		1,9	12
HCl			92
HNO ₃	0,05	0,05	100
H ₂ SO ₄			106
CH ₃ COOH		3,7	72
NH ₄ OH		9,95	107
Sans catalyseur	/	5	1000

II.5. Synthèse de nanocomposites hybrides graphène dopé par les nanoparticules de silicium

De nos jours, les systèmes hybrides basés sur le graphène ou bien l'oxyde de graphène ont une utilité très particulière dans divers domaines d'application, en raison de la structure lamellaire cristalline de ce matériau qui est basée sur le carbone assemblé sous forme de réseau en nid d'abeilles. De nombreux chercheurs ont adopté cette structure pour former des hybrides.

Lorsque le graphène est interfacé avec d'autres matériaux ou bien avec d'autres structures, ce couplage peut être établi avec le graphène par ses interactions générées à la surface et les atomes de carbone peuvent acquérir facilement de nouvelles liaisons [124,125].

Ce travail de thèse vise à l'élaboration et la caractérisation d'un système hybride à haute performance structurale, morphologique et thermique. Ce sera un système hybride basé sur l'oxyde de graphène et des nanoparticules de silicium. Cela peut modifier la taille, la forme et le degré de l'exfoliation des nanofeuillets de l'OGn hybride au sein d'une matrice therm durcissable qui est la résine époxy. Par la suite, l'étude de ses propriétés structurales morphologiques mécaniques et thermiques, etc... va élucider la possibilité de concevoir des nanomatériaux hybrides (OGn— SiO₂) et d'orienter leur utilisation comme nanocharge hybride de base pour la résine époxy et enfin leur effet en tant que renforts dans le domaine des revêtements protecteurs de l'acier contre la corrosion.

Il ne fait aucun doute que les matériaux hybrides sont extrêmement pertinents lorsqu'il s'agit de déterminer la méthode de synthèse adéquate et qui conduira aux meilleures performances [126]. La présence des impuretés dans les produits au cours du processus de synthèse d'un matériau hybride a un impact sur les propriétés intrinsèques et les performances du produit final obtenu. Cet effet est particulièrement prononcé dans le cas du graphène, où la contamination de surface est depuis longtemps un problème critique non résolu [127]. **N. Naseeb et al.** ont rapporté le développement d'une membrane hybride polyacrylonitrile/OGn— SiO₂ (PAN/OGn— SiO₂) pour la séparation de l'huile et de l'eau via un système de filtration. Ils ont utilisé un procédé classique d'électrofilage en une seule étape pour fabriquer la membrane. Des nanocharges d'OGn et de SiO₂ ont été ajoutées directement dans le PAN à différentes concentrations pour déterminer la composition optimale de la membrane hybride. Ils ont déterminé que la meilleure performance de séparation a été obtenue pour une concentration optimale de 7,5 % en masse de SiO₂ et de 1,5 % en masse de l'OGn dans le PAN. La membrane hybride a également montré une bonne stabilité mécanique et chimique [128]. **R. Dong et al.** ont préparé des nanohybrides

de dioxyde de silice—oxyde de graphène ($\text{SiO}_2\text{—OGn}$) par modification de la surface de l'OGn via l'hydrolyse du tétraéthoxysilane (TEOS), puis ils ont ajouté le $\text{SiO}_2\text{—OGn}$ à différentes concentrations massiques (0,04, 0,06, 0,08, 0,10 et 0,12 % en masse) à la résine acrylique comme nanorenforts pour préparer des nanocomposites. Les résultats ont montré que le $\text{SiO}_2\text{—OGn}$ était bien dispersé dans la matrice et améliore efficacement diverses propriétés de la résine acrylique, ce qui fournit une nouvelle méthode de préparation des nanocomposites hybrides à base d'OGn [129]. **S. A. Haddadi et al.** ont utilisé la méthode sol-gel pour synthétiser des nanofeuillets d'OGn décorés par des nanoparticules de SiO_2 . Ensuite, ils ont utilisé des catalyseurs Ziegler-Natta (éthoxyde de magnésium) pour préparer des nanocomposites de polyéthylène à très haut poids moléculaire chargés d'OGn— SiO_2 (0,5, 1, 1,5 et 2 % en masse) via la polymérisation *in situ*. La caractérisation des nanocomposites a indiqué que de nombreuses caractéristiques, y compris les propriétés mécaniques, thermiques et tribologiques, ont été considérablement améliorées par l'incorporation de ces nouveaux nanofeuillets. La réduction du poids moléculaire de la matrice polymère a amélioré la fluidité et la transférabilité des nanocomposites élaborées [130]. **G. Wu et al.** ont élaboré des nanoparticules hybrides ($\text{SiO}_2\text{—OGn}$) par hydrolyse de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) en présence de feuilles d'OGn. Les résultats ont indiqué que les nanoparticules de silice sont greffées de manière dense et uniforme sur la surface de l'OGn par liaison covalente. Grâce à l'utilisation à la méthode en solution ils ont élaboré des nanocomposites à base de méthylphénylsilicone qui contiennent différentes proportions en masse de $\text{SiO}_2\text{—OGn}$. Les résultats ont montré que l'incorporation de $\text{SiO}_2\text{—OGn}$ a été bénéfique pour améliorer la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation (la T_g du nanocomposite composite a été augmentée de 10,4 °C avec 1 % en masse de $\text{SiO}_2\text{—OGn}$). Ces améliorations peuvent être attribuées à une meilleure dispersion du $\text{SiO}_2\text{—OGn}$ dans la matrice et à une meilleure compatibilité interfaciale entre le méthylphénylsilicone et le $\text{SiO}_2\text{—OGn}$ [131]. **M. Sadroddini et M. Razzaghi-Kashani** ont utilisé le tétraéthylorthosilicate (TEOS) pour recouvrir les feuillettes d'OGn réduit par des nanoparticules de SiO_2 avec deux différents degrés de recouvrement. Les nanoparticules hybrides ont été caractérisées par différentes méthodes pour identifier la structure chimique, la surface spécifique, l'espace entre les feuillettes, l'épaisseur des plaquettes au fur et à mesure du processus de l'introduction des nanoparticules de SiO_2 . Des composites à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) contenant différentes quantités de OGnR@SiO_2 ont été préparés par la méthode de synthèse en solution. Les résultats ont montré que les composites avec des nanocharges hybrides ont des propriétés diélectriques et une rigidité plus élevées que les

composites OGNR/PDMS. Les résultats suggèrent l'effet positif de la structure de graphène hybride avec une couverture de particules SiO₂ élevée pour développer des composites d'actionneurs en élastomère diélectrique à haute performance [132].

II.6. Propriétés des nanocomposites hybrides

L'élaboration de nouvelles structures hybrides à base de graphène, dans lesquelles le graphène est associé à d'autres matériaux, constitue une piste prometteuse pour l'étude de nombreux phénomènes et propriétés physiques ou chimiques. Dans cette partie, nous nous proposons de faire une synthèse des propriétés des matériaux hybrides organiques/inorganiques.

II.6.1. Propriétés structurales et morphologiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de graphène présentent une grande diversité du point de vue des caractéristiques structurales et morphologiques des parties organiques et inorganiques. **H. Xu et al.** ont développé une approche visant à contrôler de manière réversible la structure et la morphologie des matériaux hybrides, via des interactions avec les porphyrines sur le plan basal et sur les bords de l'oxyde de graphène comme le montre la **Figure II.22**.

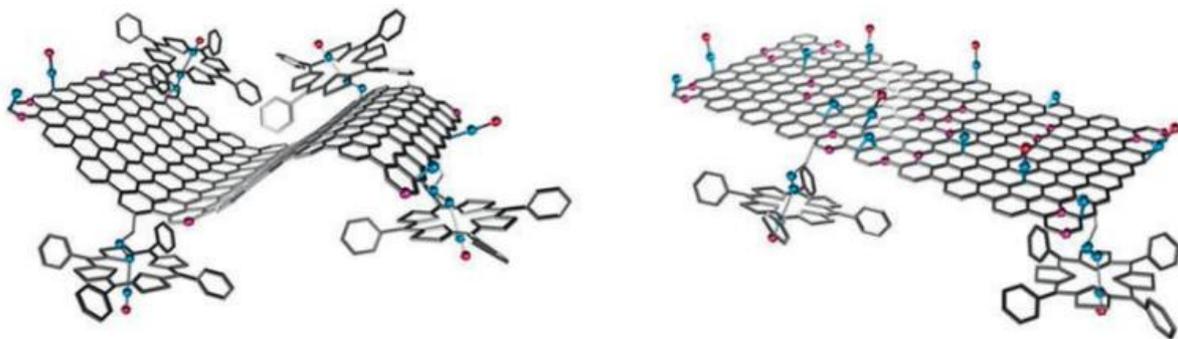


Figure II.22. Illustration schématique de deux matériaux hybrides à base de graphène modifiés par la porphyrine via des liaisons covalentes [133]

La morphologie et la structure jouent un rôle primordial dans le comportement des nanocomposites hybrides. **H. Aguilar-Bolados et al.** ont étudié l'influence de la structure et de la morphologie de la charge hybride sur le comportement piézoélectrique des nanocomposites. Les résultats ont montré que le comportement piézoélectrique est différent selon la nanostructure ou la combinaison organique-inorganique adoptée [134]. **J. R. Potts et al.** ont montré que la dispersion de l'oxyde de graphène réduit dans le caoutchouc naturel

(NR) a permis d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques, électriques et thermiques du matériau. Cependant, l'amélioration des propriétés dépend fortement de la morphologie des nanocomposites (**Figure II.23**).

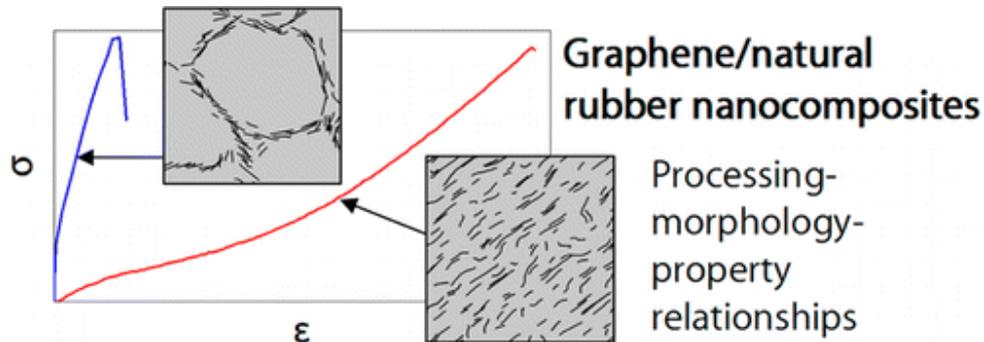


Figure II.23. Comportements mécaniques et morphologiques d'un nanocomposite caoutchouc naturel/graphène [135]

II.6.2. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques des matériaux hybrides sont une préoccupation majeure de la communauté scientifique. La présence du graphène dans les matériaux hybrides pourrait être une approche prometteuse pour améliorer les propriétés physicochimiques des nanocomposites en raison de ses caractéristiques supérieures. **J-F Su et al.** ont préparé et étudié les propriétés physicochimiques de nouvelles microcapsules hybrides contenant des matériaux à changement de phase (**Figure II.24**). La paraffine a été utilisée comme matériau à changement de phase, qui a été micro-encapsulé par polymérisation *in situ* du mélamine-formaldéhyde modifié par le méthanol et du graphène.

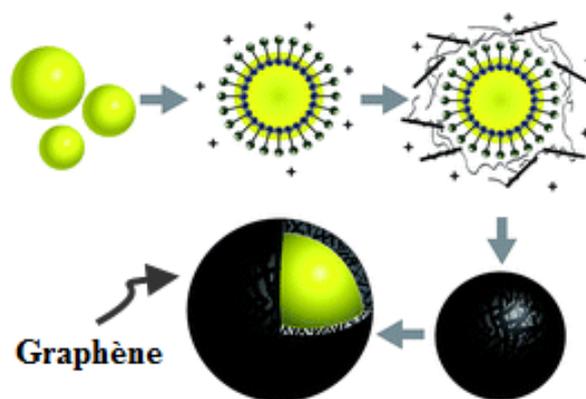


Figure II.24. Microcapsules fabriquées à partir de la paraffine et de l'OGn comme matériaux à changement de phase [136]

R. Huang et al. ont fabriqué le n-dodécanol microencapsulé et macroencapsulé modifié par l'OGn comme matériau à changement de phase (Figure). Ils ont utilisé un pré-polymère mélamine-formaldéhyde soluble dans l'huile, étherifié par le méthanol et le butanol par polymérisation *in situ* [137]. **K. Kosowska et al.** ont étudié des bio-nanocomposites hybrides chitosane/OGn et chitosane/OGnR. Les résultats de la DRX, ATR, FTIR, DSC et le MEB ont montré que la réduction écologique de l'oxyde de graphène par l'acide ascorbique a amélioré considérablement le comportement physicochimique des nanocomposites hybrides [138].

II.6.3. Propriétés optiques et optoélectroniques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années vu qu'ils présentent des propriétés optiques et optoélectroniques fascinantes comme la forte photoluminescence même à température ambiante. Cet axe de recherche relativement nouveau, sur cette famille de matériaux, offre une variété d'opportunités technologiques [139].

Y. Hwang et al. ont fabriqué à partir de graphène et de fibres métalliques électrofilées des électrodes conductrices transparentes (ECT). Les résultats ont montré que les électrodes hybrides Ag-fibre/graphène ont présenté une morphologie très stable, une transmission élevée (environ 94 %), une grande stabilité à l'oxydation avec une excellente flexibilité et une stabilité chimique exceptionnelle. Les multiples fonctionnalités des électrodes conductrices transparentes mettent en évidence sa potentielle application dans le domaine optoélectronique et optique [140]. **A. Qurashi et al.** ont étudié la photoconductivité du nanosystème hybride nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) produites par la méthode de décharge en arc et le graphène (ZnO/Gn). Le matériau hybride ZnO/Gn présente une photoluminescence intense et étendue à température ambiante, ce qui renforce sa candidature en tant que nanomatériau hybride potentiel dans le domaine de l'optoélectronique [141].

II.7. Domaines d'application des hybrides organiques/inorganiques

Actuellement, en termes d'applications, certains matériaux hybrides organiques-inorganiques sont au niveau du développement, d'autres sont déjà commercialisés. Néanmoins, leur nombre ne cesse d'augmenter chaque jour, et quelques exemples parmi les nombreuses utilisations de ce type de matériaux seront alors cités ici.

Dans les domaines de l'aéronautique et du spatial (composite hybride à matrice polymère PEKK- Niobate de sodium-Graphène [142]. Dans le domaine de l'automobile (des nanocomposites hybrides de types silicates/Styrène Butadiène Rubber (SBR) ont été utilisés

par exemple pour développer des composés de pneus verts ayant une faible résistance au roulement et des caractéristiques d'adhérence élevées sur sol [143]. Dans le domaine de la pharmaceutique et du médical (des médicaments antinéoplasiques de nanoparticules hybrides composés d'oxyde de graphène réduit chargé en doxorubicine (DOX) et stabilisé avec du chitosane ont été développés pour traiter le cancer [144]), dans les systèmes de protection (des couches de graphène pour empêcher l'oxydation de métaux tels que le cuivre et le nickel [145]. Dans les domaines de l'énergétique et du stockage d'énergie (nous trouvons des hybrides à base de graphène et un oxyde métallique [Gn-MoS₂]) [146].

CONCLUSION

Aujourd'hui, la recherche de nouveaux matériaux hybrides organiques/inorganiques et de nouveaux dispositifs pour des applications variées conduit à développer de nouvelles stratégies de synthèse. D'autre part, le mélange des concepts de la chimie verte, la chimie des solides, la chimie organique, ou de la biochimie est particulièrement évident dans la réalisation de ce type de matériaux.

Ce deuxième chapitre a consisté à énoncer des généralités sur les matériaux hybrides, les méthodes de leurs élaborations et particulièrement la méthode sol-gel, leurs propriétés morphologiques, structurales et physicochimiques ainsi que leurs applications qui en découlent. Dans un souci de choix de la meilleure stratégie pour élaborer les matériaux hybrides organiques/inorganiques, une comparaison des techniques d'élaboration a été effectuée.

Dans le procédé sol-gel, les réactions chimiques mises en jeu impliquent deux étapes ou bien mécanismes : l'hydrolyse et la condensation. Ces deux mécanismes dépendent de plusieurs paramètres comme la nature du précurseur, sa concentration, la température, le pH, etc. Bien que les études portant sur les nanomatériaux hybrides oxyde de graphène dopé par les nanoparticules de silicium (OGn— SiO₂) appliquées dans le domaine de revêtements anticorrosion obtenus via le procédé sol-gel ne soient pas nombreuses dans la littérature, nous avons tenu à résumer les principaux points clés de leurs mises en œuvre.

OBJECTIFS DE CE TRAVAIL DE THÈSE

Les travaux rapportés dans ce travail de thèse se sont articulés autour de trois axes. Dans ce contexte, l'objectif initial était d'étudier de nouvelles stratégies de synthèse et d'évaluer les performances de cette technique appliquée pour concevoir des systèmes hybrides organiques/inorganiques.

Pour ce faire, nous envisageons la réduction et la décoration des feuillets d'oxyde de graphène avec des nanoparticules par une méthode simple, peu onéreuse. Cette approche repose sur l'utilisation de deux types différents de molécules d'organosilanes, A- 1100 et Z- 6020 comme des agents de fonctionnalisation et le TEOS en tant que source pour les nanoparticules de SiO₂. Le but sera donc de déterminer l'impact de différents facteurs expérimentaux sur les propriétés physicochimiques (taille, composition, état d'agrégation des feuillets et des nanoparticules, etc.) des matériaux hybrides. En outre, l'effet des agents de fonctionnalisation, un des paramètres clés qui influent sur les performances, le degré de décoration et la proportion de nanoparticules (SiO₂) sur les nanofeuillets d'OGn, sera également étudié.

Tout d'abord, en vue d'optimiser le processus d'oxydation et les propriétés des feuillets d'OGn, des études focalisées sur ce matériau miracle et multifonctionnel seront effectuées. Les matériaux choisis dépendront de l'application finale. Le graphène possède des propriétés largement supérieures. Il est impératif de savoir comment réaliser et maîtriser la synthèse de l'oxyde de graphène, à bas coût et à grande échelle, de façon à ce qu'il soit intégrable dans le système hybride tout en préservant leur propriété.

Le suivi du processus d'élaboration sol-gel afin d'apporter des connaissances et des modifications nécessaires permettant d'améliorer l'efficacité de cette voie dans la synthèse des nanomatériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et du silicium est l'objectif de ce travail. L'étude s'est principalement focalisée sur l'influence des molécules d'organosilane et des conditions d'élaboration sur la formation du matériau hybride. La molécule organosilane ne peut cependant pas directement être exploitée, l'étape d'hydrolyse et la condensation de celle-ci sont des prérequis fondamentaux et indispensables avant que celle-ci puisse exprimer le potentiel de recouvrement et de décoration *in situ* des nanofeuillets lamellaires ainsi que leur potentiel comme agent de couplage ou de modification des différentes surfaces. Ainsi, l'objectif de ce premier axe est de justifier l'utilisation de certaines molécules silanes. L'influence que peuvent avoir sur les intercalations des composés organosilanes au sein de l'espace interfoliaire de feuillets d'OGn via des réactions d'hydrolyse et de condensation.

Le deuxième axe est de pouvoir relier et donner les éléments de comparaison sur le niveau des performances morphologiques, thermiques et mécaniques des systèmes hybrides nanocomposites à matrice thermodurcissable qui est la résine époxy, en fonction des traitements et des modifications de surface utilisée sur les feuillets d'oxyde de graphène et de mettre en évidence l'intérêt de la technologie sol-gel pour la préparation des nanocomposites hybrides.

Donc, le deuxième objectif de ce travail est de préparer des nanocomposites par voie classique en solution avec deux traitements de surface différents de l'OGn et d'en étudier les conséquences sur leurs propriétés. D'autre part, la possibilité d'exfolier les nanocharges hybrides organiques/inorganiques dans un solvant, ainsi que la potentialité de maintenir le même solvant pour traiter certains polymères thermodurcissables, ouvrent la voie vers l'exploitation des mélanges hybrides en solution, en utilisant un solvant approprié, pour l'élaboration des films nanocomposites thermodurcissables contenant des nanofeuillets d'oxyde graphène exfolié dopé par des nanoparticules de silicium.

De ce fait, une partie de ce travail sera orientée vers l'utilisation de la voie de mélange en solution pour la réalisation des films nanocomposites hybrides à hautes performances basés sur la dispersion des nanofeuillets hybrides dans une matrice polymère thermodurcissable.

Le troisième axe de cette étude est d'enrichir la compréhension des phénomènes de corrosion, soit physiques ou bien chimiques qui interviennent lors du processus d'oxydation d'un acier doux (StW24), afin d'approfondir les connaissances liées à la cinétique d'oxydation des surfaces métalliques et de mieux maîtriser ce phénomène. Une attention particulière est donnée au développement de nouveaux revêtements hybrides, ainsi qu'aux conditions de préparation et d'élaboration. Dans la présente étude, pour accroître leur pertinence et leur impact dans le domaine des revêtements, il sera conçu de mises en œuvre des couches polymériques où les nanocharges hybrides joueront le rôle barrière que ne possèdent pas généralement les polymères thermodurcissables usuels.

Cette recherche se fonde sur le développement de nouveaux revêtements hybrides à base d'OGn— SiO₂ fonctionnalisés. Les fonctions amines des silanes (Z— 6020 et A— 1100) jouent le rôle d'un agent de couplage, c'est-à-dire qu'ils vont être à l'origine de la liaison entre la partie organique et la partie inorganique. Leurs rôles sont essentiels dans cette étude, car ils conditionnent la bonne transmission des propriétés et des contraintes subies par le matériau nanocomposite entre la phase organique et la phase inorganique. Ce type de fonctionnalisation par des silanes permet ainsi d'augmenter l'adhésion et la stabilité chimique au niveau de

l'interface revêtement/substrat métallique. Par la suite de ce travail, l'effet inhibiteur de la corrosion des films sera considérablement étudié par différentes techniques électrochimiques. Le développement des outils de caractérisation de ce phénomène permet ainsi d'obtenir des informations nécessaires à l'amélioration de la qualité de ces films proposée surtout en termes d'adhérence revêtement/substrat.

Les revêtements développés se destinent à des applications anticorrosion sur un substrat en acier doux, mais les nanoparticules hybrides synthétisées pourront servir dans d'autres domaines d'application. Il est important de noter que lors de la réalisation des travaux de cette thèse de doctorat, il n'y a eu à notre connaissance aucune recherche dans la littérature consacrée sur l'utilisation de la résine époxy et de l'OGn dopé par les nanoparticules SiO₂ comme inhibiteurs contre la corrosion de l'acier. Ce n'est que très récemment que ce concept de recherche commence à susciter l'intérêt de la communauté scientifique comme en témoignent les quelques travaux très récents qui viennent d'être publiés.

Chapitre III

MÉTHODES D'ÉLABORATION ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons les techniques expérimentales de mise en œuvre exploitées au cours de la réalisation de ce travail ainsi que les instruments d'élaboration associés et d'analyse. Il ne s'agit pas, ici, de décrire dans le détail chaque technique de caractérisation, mais d'en donner les grandes lignes ayant servies à l'obtention, l'interprétation et à la comparaison des résultats. Les techniques de caractérisation énumérées dans ce travail vont devoir nous permettre d'analyser la structure, la morphologie, la taille, les propriétés physicochimiques, mécaniques et thermiques, etc. des nanomatériaux hybrides et plus particulièrement de contrôler finement la qualité et les propriétés des revêtements préparés.

III.2. Processus d'oxydation chimique du graphite

Nous résumons dans le **Tableau III.1** les produits chimiques et les principaux réactifs qui ont été utilisés au cours de la synthèse et de l'oxydation de graphite.

Tableau III.1. Les réactifs chimiques de base utilisés dans la synthèse de l'oxydation de graphite

Produit	Fournisseur	Référence (No.CAS)
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄ , 98%),	Sigma Aldrich	7664-93-9
Acide chlorhydrique (HCl, 37%),	Sigma Aldrich	7647-01-0
Nitrate de sodium (NaNO ₃ , 99%),	Sigma Aldrich	7631-99-4
Permanganate de potassium (KMnO ₄ , 99.5%),	Sigma Aldrich	7722-64-7
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂ , 30%),	Sigma Aldrich	7722-84-1
Ethanol (C ₂ H ₅ OH, 96%),	Sigma Aldrich	200-578-6
hydroxyde de sodium (NaOH, ≥ 98%),	Sigma Aldrich	1310-73-2

L'oxyde de graphite (OGt) a été préparé à partir de la poudre de graphite naturel selon la méthode Hummers modifiée. Tout d'abord, 2,0 g de graphite ont été mélangés avec 1,5 g de NaNO₃ et 50 ml de H₂SO₄ concentré, puis la solution a été agitée pendant 3 h. Par la suite, cette solution (Gt/NaNO₃/H₂SO₄) a été plongée dans un bain de glace de façon à maintenir le mélange réactionnel sous une température de 5 °C. Ensuite, 6 g de KMnO₄ ont été progressivement et soigneusement ajoutés à la solution ci-dessus, tout en maintenant la

température à moins de 20 °C. Le mélange a ensuite été agité pendant 24 h à 35 °C. Il convient de noter que la réaction entre le KMnO_4 et la solution de graphite est exothermique et donc nous avons essayé de maintenir la température en dessous de la température ambiante (35 °C). Ensuite, 100 ml de l'eau distillée ont été lentement ajoutés au mélange ci-dessus pendant une période de 30 minutes. Enfin, 150 ml d'eau et 10 ml de l'eau oxygénée H_2O_2 (solution à 30 %) ont été ajoutés au mélange afin d'arrêter la réaction. Pendant l'ajout de H_2O_2 , nous avons observé un changement de couleur du contenu de la solution, qui est devenu jaunâtre et finalement brun. Ensuite, le produit a été purifié et lavé plusieurs fois par centrifugation à 4000 tours/min pendant 15 min, tout d'abord avec une solution aqueuse de HCl (2M), puis avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution devienne neutre (pH= 6-7). Enfin, l'OGt a été séché dans une étuve à 90 °C pour 24 h. La **Figure III.1**, montre les différentes étapes du procédé d'oxydation chimique de graphite et le processus de purification.

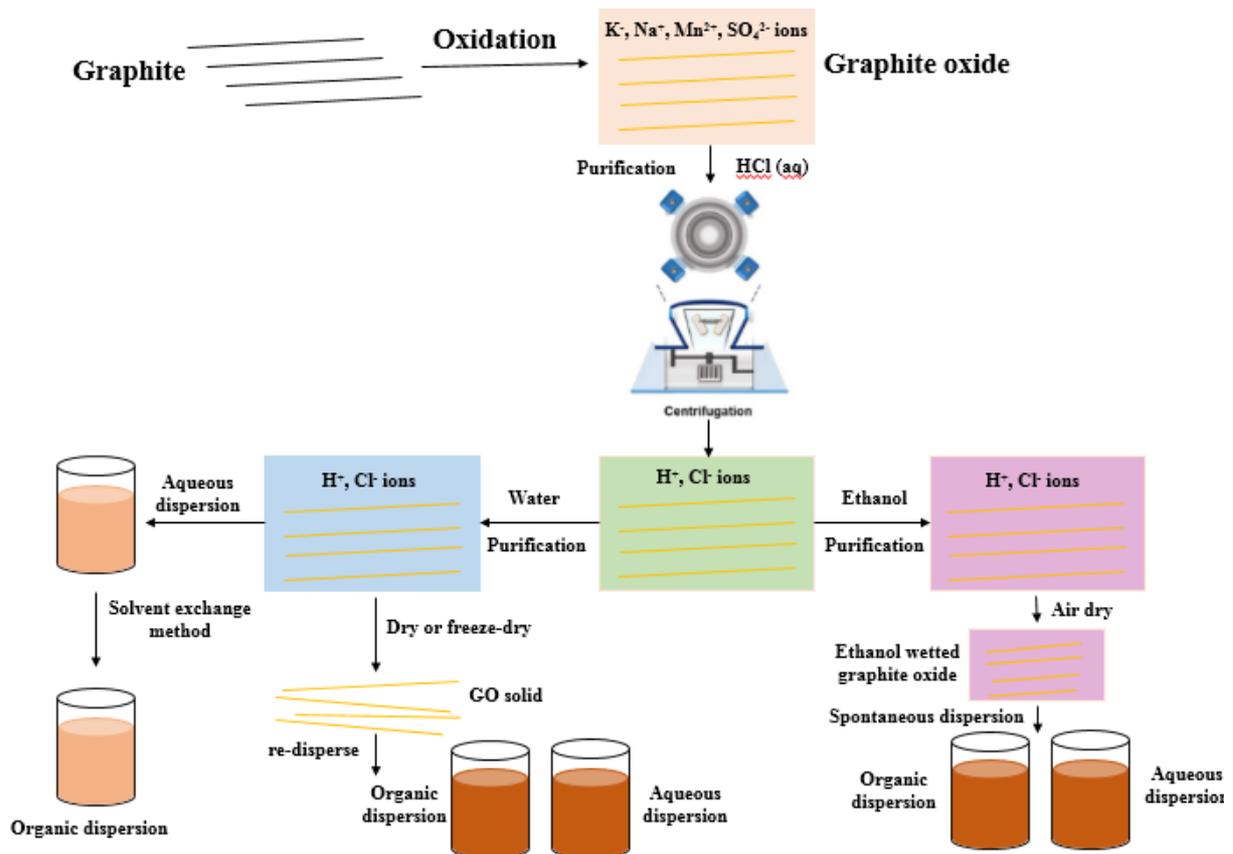


Figure III.1. Méthodes de purification et de dispersion des OGN dans l'eau et les solvants organiques

À titre de comparaison, le **Tableau III.2** montre les réactifs utilisés et les temps de réaction dans les différentes versions de la méthode de Hummers modifiée.

Tableau III.2. Quelques conditions (stœchiométriques et temps) utilisées dans les réactions d'oxydation du graphite [12,146-148]

Méthode	Réactants						Réaction (h)
	Graphite (g)	NaNO ₃ (g)	KMnO ₄ (g)	Na ₂ Cr ₂ O ₇ (g)	H ₂ SO ₄ (ml)	H ₃ PO ₄ (ml)	
Chandra et al.	1	—	—	4	15	—	72
Nekhi et al.	1	15 (ml)	3	—	20	—	24
Drewniak et al.	1	3	3	—	30	—	2
Hummers et al.	1	0,5	3	—	22,5	—	0,5
Marcano et al.	3	—	18	—	360	40	16
Bouibed et al.	2	1,5	6	—	50	—	24

III.3. Identification des agents oxydants

Pour mieux comprendre la structure chimique de l'oxyde de graphite et la chimie d'oxydation des sites de carbone sp² dans la méthode de Hummers modifiée, l'identification des espèces oxydantes spécifiques qui attaquent la surface du graphite semble toujours controversée [149]. Jusqu'à présent, les espèces oxydantes proposées pour le milieu H₂SO₄/KMnO₄ comprennent l'heptoxyde de dimanganèse (Mn₂O₇), les ions de permanganate (MnO₃⁺, MnO₄⁻) et le trioxygène (O₃), et certains radicaux tels que *O*. **A. Lurf et al.** ont suggéré que l'espèce oxydante est un nucléophile, qui devrait être MnO₄⁻ [150]. **D. R. Dreyer et al.** ont proposé que l'espèce oxydante active soit Mn₂O₇, qui est sensible aux températures élevées et aux composés organiques [5]. **A. M. Dimiev et al.** ont mentionné que dans H₂SO₄, le Mn₂O₇ existe très probablement sous la forme d'un cation MnO₃⁺, qui s'associe étroitement aux ions HSO₄⁻ et SO₄²⁻ sous la forme de MnO₃HSO₄ ou (MnO₃)₂SO₄ [151]. **J. Chen et al.** ont proposé que les groupes époxy et hydroxyle puissent être formés en attaquant directement les feuilles de graphite avec des radicaux *O* et HO* [152]. Cependant, l'oxydation du graphite est un processus autorégulé, car la composition et la structure de l'OGn ne changent pas de manière significative avec l'ajout d'un agent oxydant en excès après avoir atteint un certain seuil d'oxydation [152-154]. Les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre le H₂SO₄ et KMnO₄ en tant qu'agent oxydant est indiqué dans la **Figure III. 2** [147].



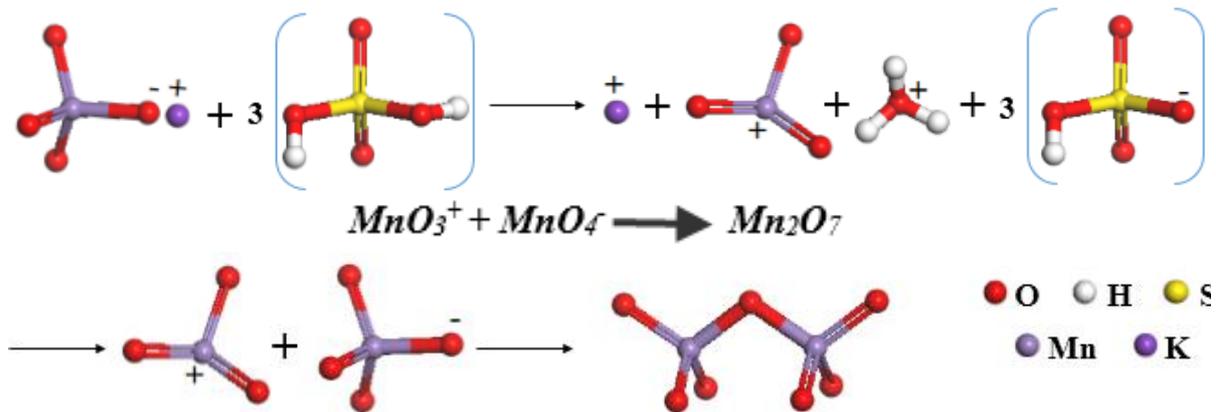


Figure III.2. La réaction chimique qui peut avoir lieu entre le H_2SO_4 et $KMnO_4$

M. Lojka et al. ont étudié la capacité d'oxydation de plusieurs agents oxydants de manière exhaustive afin de décrire la meilleure voie d'oxydation de ce matériau. Ils ont évalué la synthèse de l'oxyde de graphite dans le but d'obtenir un produit ayant des caractéristiques similaires à celles fournies par les méthodes couramment utilisées. Les résultats ont montré que les structures de l'oxyde de graphite sont fortement influencées par la nature de l'agent oxydant utilisé et ils ont conclu que non seulement l'agent oxydant utilisé va établir un nombre de groupements oxygénés attachés à la structure, mais qu'il peut aussi influencer sur la stabilité de l'oxyde de graphite obtenu [155].

III.4. Processus d'exfoliation de l'oxyde de graphite

L'oxyde de graphène a été obtenu par le processus d'exfoliation ultrasonique. Une quantité de 25 mg de l'oxyde de graphite a été dispersée dans 50 ml d'eau distillée. La suspension aqueuse a été agitée pendant une heure. Ensuite, le mélange a été soniqué par le procédé d'ultrasonication à une température de 40 °C pendant une heure et une suspension aqueuse colloïdale de feuilles de l'oxyde de graphène a été obtenue. **W. K. Park et al.** ont étudié et comparé trois méthodes différentes d'exfoliation de l'oxyde de graphite : la sonication, l'homogénéisation et le cisaillement cylindrique (**Figure III.3**). Ils ont constaté que les contraintes de cisaillement généré à l'intérieur du cylindre permettent une exfoliation efficace de l'OGt avec des tailles uniformes et un rendement élevé de monocouches d'OGn (> 80 %) et qui dépasse les deux méthodes classiques les plus utilisées (la sonication et l'homogénéisation) [156].

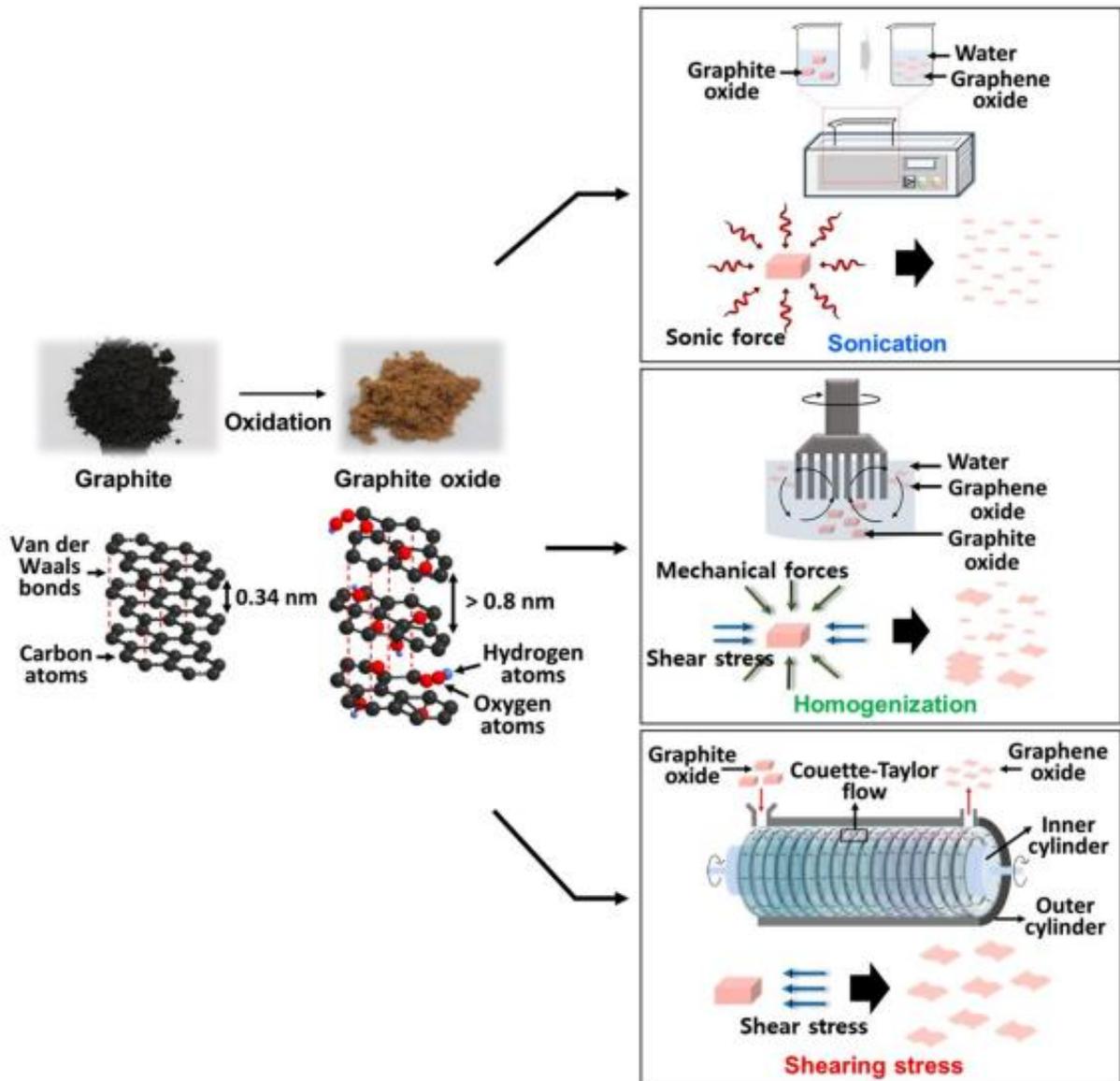


Figure III.3. Schéma des différentes méthodes d'exfoliation de l'OGt (sonication, homogénéisation et un cisaillement cylindrique) [156]

III.5. Mise au point du procédé d'élaboration sol-gel

Toutes les caractéristiques décrites par le fournisseur des produits chimiques et les réactifs employés pour l'élaboration des nanohybrides par le procédé sol-gel sont données dans le **Tableau III.3** ci-dessous :

Tableau III.3. Origines des molécules organosilanes de base utilisées dans la synthèse sol-gel

Produit	Fournisseur	Référence (No.CAS)
Orthosilicate de tétraéthyle ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\geq 98\%$),	Sigma Aldrich	78-10-4
γ -aminopropyltriéthoxysilane ($\text{N}_2\text{H}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 99 %),	Sigma Aldrich	919-30-2
N(β -aminoéthyl)- γ -aminopropyltriméthoxysilane ($\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$, > 98 %),	Sigma Aldrich	1760-24-3

Les nanofeuillets d'oxyde de graphène fonctionnalisés et dopés par des nanoparticules de silice (SiO_2) ont été fabriqués par le procédé sol-gel *in situ* développé, qui permet à la fois l'autocondensation, l'autodéposition de nanoparticules de silice et le greffage d'organosilane sur la surface de l'OGn. La **Figure III.4** représente la réaction chimique qui s'est produite lors de la synthèse des matériaux nanohybrides en utilisant les réactifs TEOS/A— 1100 (méthode I) et TEOS/Z— 6020 (méthode II).

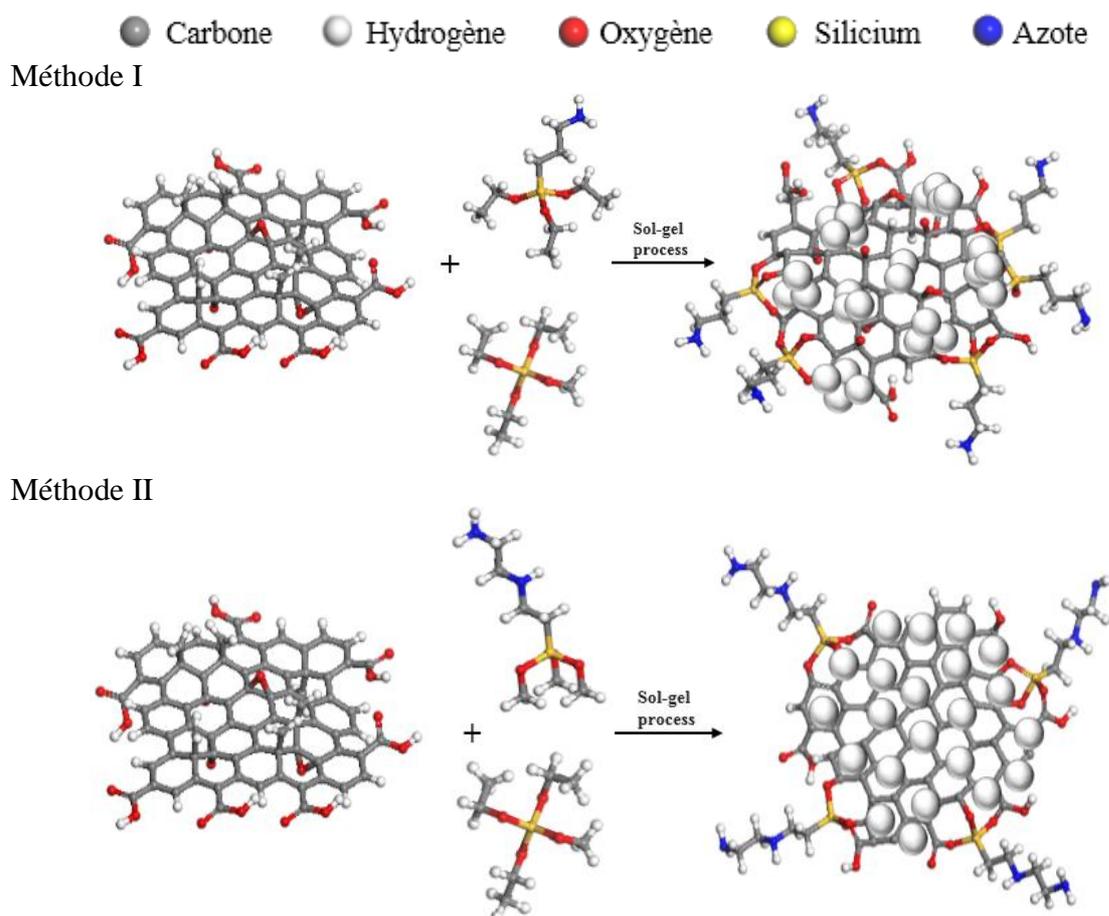


Figure III.4. Représentation schématique de la réaction chimique du TEOS/A— 1100 et TEOS/Z— 6020 avec les nanofeuillets d'OGn

À cette fin, 70 ml de solution eau-alcool-TEOS (50:15:5, v/v) ont été mélangés à température ambiante pendant 3 h pour hydrolyser la molécule de TEOS. Ensuite, 30 mg de feuilles OGN ont été dispersés dans de l'eau (1 mg.ml⁻¹) par sonication pendant 30 min, puis la suspension aqueuse colloïdale a été ajoutée au mélange ci-dessus. Par la suite, 1 ml de γ -aminopropyltriéthoxysilane (A-1100) a été ajouté à la solution. Le mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante pendant 24 h et à un pH = 4 ajusté en utilisant l'acide acétique concentré. Après 24 h de la réaction sol-gel, le pH de la solution a été augmenté jusqu'à 9 à l'aide d'une solution (5 % en masse) d'hydroxyde de sodium (NaOH). Enfin, le gel a été maintenu pendant 1 h à 60 °C pour la réaction de condensation. Finalement, les nanoparticules de silice se sont déposées sur la surface des nanofeuillets d'OGN.

Dans la seconde méthode, 1 ml de N(β -aminoéthyl)- γ -aminopropyltriméthoxysilane (Z-6020) a été ajouté lentement (goutte-à-goutte) au mélange de solution d'eau-alcool-TEOS (80:15:5, v/v) et d'OGN (30 mg), ce qui permet au mélange de réagir pour une réaction d'hydrolyse à température ambiante pendant 2 h. Afin de déclencher la réaction autocondensation, les molécules de Z-6020 (HZ-6020) hydrolysées augmentent le pH du mélange jusqu'à 10. À la fin des 24 h, le gel contenant l'OGN et de nanoparticules SiO₂ a été agité pendant 1 h à 60 °C, ce qui permet l'autodéposition des nanoparticules sur la surface d'OGN. Ensuite, le mélange a été centrifugé et lavé au moins 7 fois avec de l'eau distillée puis avec de l'éthanol. Le **Tableau III.4** représente les différents conditions et paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel.

Tableau III.4. Représentation des paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel

Méthode	Eau-alcool-TEOS (ml)	OGN (mg.ml ⁻¹)	A-1100 (ml)	Z-6020 (ml)	Hydrolyse (h, pH)	Condensation (h, pH, T°)
Méthode I	50:15:5, v/v	30	1	—	24 h, pH=4	1 h, pH=9, T°=60 °C
Méthode II	80:15:5, v/v	30	—	1	24 h,	1 h, T° = 60 °C

Enfin, les particules hybrides préparées ont été placées dans une étuve sous vide à 100 °C pendant 24 h avant d'être réutilisées. Le schéma de la procédure de synthèse des particules hybrides est présenté dans la **Figure III.5**.

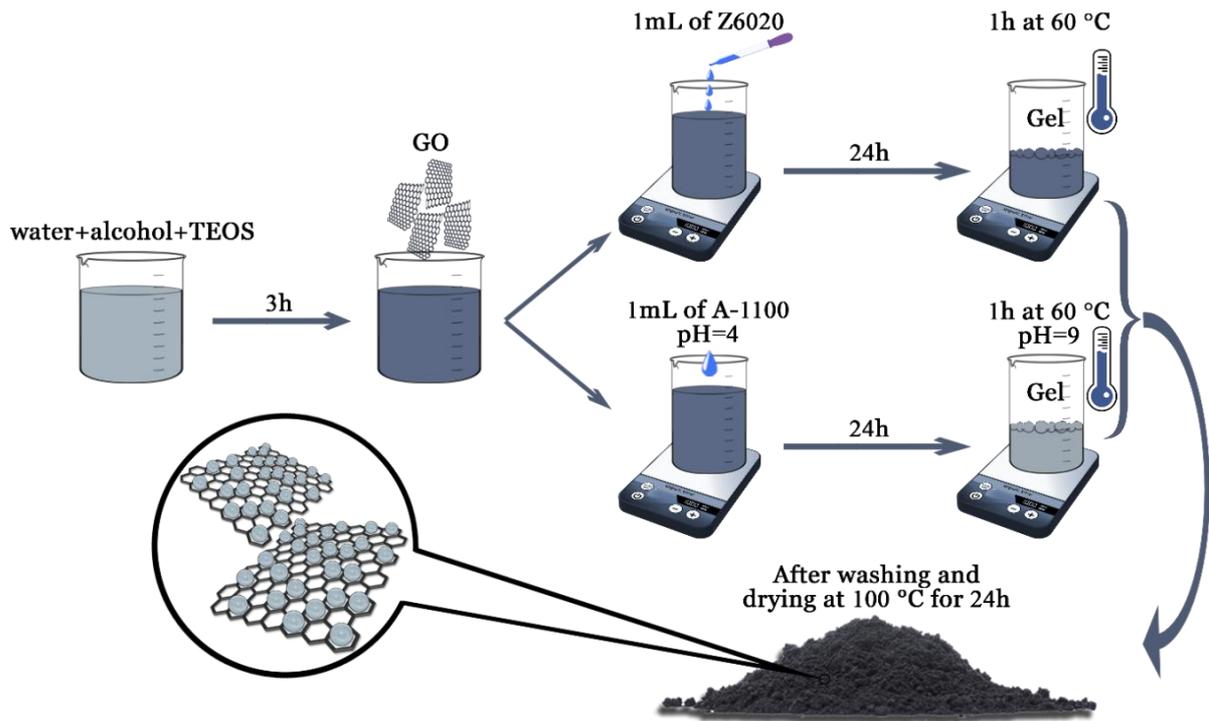


Figure III.5. Schéma représentatif de la procédure de synthèse des nanohybrides préparés par la méthode sol-gel *in situ* [148]

III.6. Élaboration des nanocomposites hybrides

Les matériaux nanocomposites produits lors de cette étude sont constitués d'une matrice polymère thermodurcissable d'une part, et d'une nanocharge hybride d'autre part. La résine époxyde utilisée dans cette étude est de type scapa 41, c'est une résine bicomposant (base 50 %, durcisseur 50 %), polymérisable à température ambiante, semi-rigide. La couleur du mélange est ambre. Les propriétés de la matrice sont rassemblées dans le **Tableau III.5**.

Les nanocomposites époxydes contenant 0,1 % en masse des nanocharges (OGn et OGN— SiO₂) ont été préparés par la méthode de mélange en solution. En règle générale, les feuilles de OGN ; OGN— SiO₂ ont d'abord été dispersées dans l'eau distillée (1 mg.ml⁻¹) par sonication pendant 1 h. Ensuite, la solution préparée a été mélangée avec le durcisseur amine (agent de réticulation de la résine), suivie par une sonication à 60 °C pendant 30 min. La solution a été agitée vigoureusement à 70 °C pendant 2 h pour assurer une bonne dispersion des nanocharges et l'élimination du solvant aqueux du mélange colloïdal. De cette façon, les nanomatériaux OGN et OGN— SiO₂ peuvent migrer de la phase aqueuse vers la phase organique (polymère). Ce processus s'appelle la migration par transfert humide (wet transfer migration) [158]. Ensuite, nous avons ajouté de la partie époxy au mélange préparé, l'ensemble a été agité à température

ambiante en utilisant un mélangeur à haut cisaillement mécanique (1500 tours par minute pendant 10 min), primordial pour la bonne dispersion et homogénéisation de la solution.

Tableau III.5. Caractéristiques de la résine époxyde utilisée [157]

Propriétés	Valeur Nominale	Unité	Méthode d'essai
Densité du mélange à 25 °C	1.04	g/cm ³	ISO 3521
Rigidité diélectrique	25	kV/mm	IEC 60243
Viscosité du durcissant à 25 °C	3500	mPa.s	ISO 2555
Durée de vie en pot pour 100 g à 25 °C dans l'air	25	Min	UTE C 33 010
Proportion de durcissant pour 100 g de résine	100	G	
Viscosité de la résine à 25°C	3500	mPa.s	ISO 2555
Dureté Shore A	95	-	ISO 868
Résistivité Volumique	1 x 10 ¹²	Ohm.m	IEC 60093

Le rapport stœchiométrique du système époxy/durcisseur amines est de 1:1 en masse. Après toutes ces opérations, le mélange a été dégazé pendant 5 min dans un bain à ultrasons pour éliminer les bulles d'air piégées dans la résine. Enfin, les mélanges résine époxy/nanocharges ont été versés et séchés dans des moules ayant des formes et dimensions spécifiques (12*12*2 mm) à température ambiante pendant 2 jours. Après 2 jours, les plaques d'épaisseur d'environ 2 mm ont été mises dans une étuve (1 h à 100 °C) afin que le processus du durcissement des échantillons destinés aux différentes techniques d'analyse mécanique, morphologique et thermique soit complet et uniforme.

Au total, trois mélanges ont été élaborés dans cette étude :

- ✓ Résine époxyde (échantillons de référence) ;
- ✓ Résine époxyde/OGn ;
- ✓ Résine époxyde/OGn— SiO₂ fonctionnalisé avec Z— 6020.

Dans la suite de ce travail, les mélanges et les composites ainsi élaborés sont nommés EP, EP/OGn et EP/OGn—SiZ respectivement.

III.7. Mise en forme et réalisation des échantillons d'analyse

Dans une seconde étape d'élaboration, les éprouvettes sont extraites des mélanges transformés en plaques par une machine de découpe adaptée, comme le montre la **Figure III.6** et qui donne des éprouvettes normalisées et appropriées aux différents tests de caractérisation des propriétés des nanocomposites développés.



Figure III.6. Procédé de mise en forme des échantillons

Pour étudier la résistance à la corrosion, le revêtement époxy et les revêtements hybrides contenant 0,1 % en masse d'OGn et OGN— SiO₂/Z—6020 hybrides synthétisés ont été préparés par la méthode « spray coating », revêtement par pulvérisation sur les substrats métalliques de diamètres de 20 mm. À l'aide d'un pistolet pressurisé (voir **Figure III.7**), il est possible de

pulvériser la dispersion époxy/OGn ou bien avec l'hybride OGN— SiO₂ en fines couches projetées sur les substrats métalliques. La couche déposée correspond à celle nécessaire pour atteindre un volume en époxy et contrôlée en temps réel par pesée.

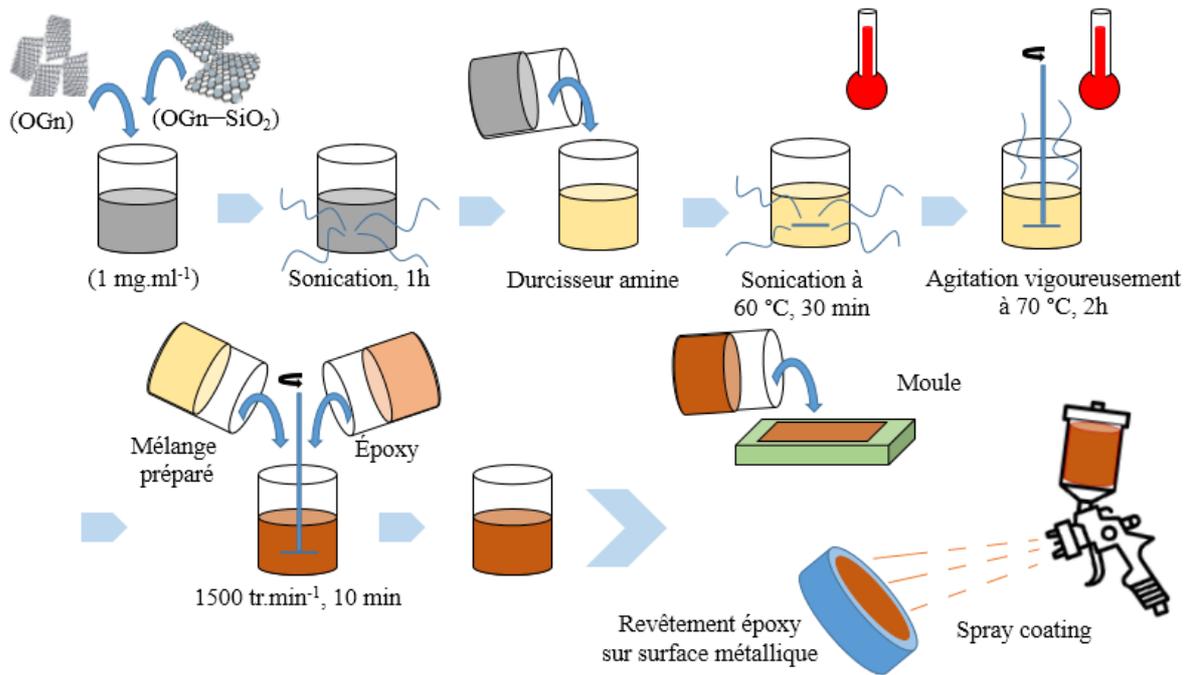


Figure III.7. Représentation des étapes suivies pour élaborer les revêtements époxy, époxy/OGn et époxy/OGn— SiO₂ sur des pièces métalliques

III.8. Techniques expérimentales et instrumentation

Afin de caractériser les différents comportements des différents matériaux élaborés au cours de notre étude, plusieurs techniques d'analyse et des essais expérimentaux ont été mis en place, permettant de mieux comprendre et contrôler les mécanismes d'élaboration de ce type de matériaux.

III.8.1. Techniques d'analyse structurale et cristallographique

III.8.1.1. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible)

La spectroscopie ultraviolet-visible ou UV-visible est l'une des techniques analytiques les plus populaires dans le laboratoire. En spectroscopie UV-Vis, la lumière passe à travers un échantillon à une longueur d'onde spécifique dans l'UV ou le spectre visible. La transmission est le rapport entre l'intensité de la lumière transmise à la lumière incidente et est corrélée à l'absorbance. L'absorption peut être utilisée de manière quantitative, pour obtenir la

concentration d'un échantillon. Elle peut être également utilisée de manière qualitative, afin d'identifier un composé en faisant correspondre l'absorbance mesurée sur une plage de longueur d'onde, appelée le spectre d'absorbance. Quand un photon frappe une molécule et est absorbé, la molécule est promue de son état fondamental à un état d'énergie plus élevé. La différence d'énergie entre les deux est la bande interdite. L'énergie du photon doit correspondre exactement à la bande interdite dans l'ordre pour le photon à absorber. La structure chimique détermine la bande interdite. C'est pourquoi chaque molécule a un spectre d'absorbance unique [159].

Dans cette étude, les propriétés optiques des molécules ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible en solution. Après avoir dispersé et centrifugé les différentes charges préparées dans de l'eau distillée ($0,5 \text{ mg.ml}^{-1}$), les spectres UV-Vis d'absorption des suspensions de l'OGn, SiO_2 et OGn-SiO_2 ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type Shimadzu UV-1800. L'absorption optique a été mesurée dans la gamme 200-800 nm.

III.8.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformateur de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge nous fournit les informations spécifiques de chaque échantillon à analyser, et cela dépendamment de ses vibrations et la rotation (élongation et déformation angulaire) de ses liaisons ainsi que de sa structure moléculaire, donc elle permet la détermination de la nature des liaisons interatomiques présentes dans une molécule. En effet, l'énergie des photons provoque une vibration au niveau des atomes due aux liaisons présentes dans la molécule. Ces transitions vibratoires représentent des énergies distinctes, ainsi les molécules absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde et fréquences spécifiques. Finalement, un spectre se produit relatif à la mesure de la fréquence du rayonnement afin d'identifier la composition et les groupements fonctionnels de la molécule étudiée. Ainsi, la spectroscopie FT-IR est une technique très performante pour la détermination des groupements moléculaires et elle nous donne surtout l'information sur la conformation de la molécule et ses différentes interactions [49].

La spectroscopie FT-IR a été utilisée pour la caractérisation des poudres élaborées. Les spectres FT-IR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre JASCO-IR. Les résultats ont été enregistrés sur une gamme spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour l'analyse, les échantillons ont été mélangés avec du KBr préséché dans la proportion de 0,5 à 1 % en masse pour 100 mg de KBr. À l'aide d'une presse uniaxiale, le mélange a été compacté sous forme de pastille à une pression de 100 bars pendant 6 min.

III.8.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette analyse renseigne sur des structures cristallines dont les atomes constitutifs sont périodiquement arrangés dans des plans réticulaires tridimensionnels. Ces derniers sont plus ou moins denses et se désignent par leurs indices (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

Cette technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi frappe le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut respecter la loi de Bragg (**Équation. III.1**).

$$n\lambda = 2 * d_{hkl} * \sin(\theta) \quad \text{III.1}$$

Où n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », d est la distance interlamellaire et θ est l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractants **[160]**.

La phase cristalline, la taille des cristallites et la distance interatomique ont été déterminées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres ont été enregistrés dans un diffractomètre Phillips X'PERT Pro équipé de CuK α comme source de rayonnement ($\lambda = 0,154\ 06\ \text{nm}$). Les diagrammes sont enregistrés sur une gamme de 2θ de 5 à 80° avec un pas de 0,016°.

La taille des cristallites a été estimée en intégrant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics d'intensité les plus élevés de la structure spinelle, et en utilisant la formule de Scherrer (**Équation III.2**).

$$D = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad \text{III.2}$$

Où D est la taille des cristallites (nm), k est le facteur de forme avec une valeur égale à 0,9, λ est la longueur d'onde du rayonnement X de l'anticathode de cuivre (K $\alpha = 0,154\ 06\ \text{nm}$), β est la FWHM des pics de diffraction et θ est l'angle de Bragg **[49]**.

III.8.1.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil largement utilisé pour l'analyse de matériaux carbonés. Elle permet de déterminer la structure externe d'un matériau et elle est très précise avec une

résolution de 1 μm . La spectroscopie Raman est une méthode non destructrice permettant de caractériser la composition moléculaire ainsi que la structure interne d'un matériau. L'analyse se fait par excitation du matériau à l'aide d'un laser monochromatique dans la gamme de longueur d'onde visible et infrarouge. Les photons d'un faisceau incident sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés par la matière. Une faible fraction d'entre eux est réémise :

- ✓ La première, très majoritaire, correspond à la diffusion Rayleigh. La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie (et donc de longueur d'onde) ;
- ✓ La seconde, minoritaire, interagit avec la matière, c'est la diffusion Raman. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents, produisant ainsi des radiations Stokes (ou anti-Stokes).

La variation d'énergie observée sur les photons diffusés par ce processus inélastique nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée, la nature de la structure cristalline. Les échantillons peuvent être liquides, solides ou gazeux, ils ne nécessitent pas de préparation particulière [26].

L'évolution des spectres Raman des poudres hybrides au cours de leur transformation donnera des indications importantes sur l'efficacité des réactions d'oxydation, la réduction et l'efficacité du dopage des feuillets d'OGn avec les nanoparticules de silicium. Dans cette étude, les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante de 1000 à 2000 cm^{-1} sur un spectromètre LabRAM-HR Évolution (Horiba) en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 532 nm et un temps d'exposition de 10 s.

III.8.2. Techniques d'analyse thermique

III.8.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de la masse.

Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermobalance qui est constituée de deux éléments principaux : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon et le four programmable en température. La balance est en général balayée par un gaz vecteur. La nacelle contenant l'échantillon est suspendue au fléau de la balance et plonge dans le four. Une fois le four raccordé à la balance, la chambre d'analyse est un espace réactionnel étanche dans lequel

la température, la nature et la pression des gaz vecteurs peuvent être choisies et contrôlées. Les thermobalances permettent le plus souvent de travailler sous gaz inerte, sous gaz oxydant ou réducteur. Le porte-échantillon référence (vide) est placé dans les mêmes conditions de flux gazeux que l'échantillon. L'évolution de la température et de la masse de l'échantillon est enregistrée par ordinateur à espaces de temps réguliers.

Les analyses thermiques (TGA-DTG) des composites et des poudres hybrides ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermique TA-SDT Q600 à une vitesse de chauffage de 10 °C min^{-1} sur une plage de température de 25 à 700 °C sous atmosphère d'azote.

III.8.2.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle permet d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. Ceux-ci sont souvent associés à des transferts de masse entre la phase liquide ou solide et la phase gaz (déshydratation, oxydation, réduction, etc.). Ils peuvent apparaître aussi sans variation de masse dans le cas de transformations de structure (transition de phase de cristaux, transition vitreuse de polymères, etc.). Cette mesure est obtenue par comparaison de la température de l'échantillon à celle d'une référence subissant le même traitement.

L'analyseur thermique différentiel est équipé de deux nacelles porte-échantillons situées dans un four programmable. Un thermocouple est placé sous chacune des nacelles et permet la mesure de la température de l'échantillon et de la référence. Par comparaison de ces deux températures, il est possible d'accéder aux phénomènes thermiques, qu'ils soient endothermiques ou exothermiques, en traçant la différence de température « échantillon référence » en fonction de la température du four.

III.8.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est la technique thermique la plus utilisée, elle permet de donner des mesures qualitatives et quantitatives. La DSC détermine avec une grande précision le flux thermique et les températures liées aux transitions calorimétriques en fonction du temps. Cette technique fournit aussi des informations sur les changements physiques et chimiques, y compris les processus endothermiques (l'échantillon absorbe de l'énergie) et exothermiques (l'échantillon libère de l'énergie) des matériaux pendant les transitions physiques qui sont causées par les

changements de phase, la transition vitreuse, la fusion, la cristallisation, l'oxydation et d'autres changements liés à la chaleur [161].

Dans cette thèse, les études calorimétriques ont été réalisées à l'aide d'une DSC de marque TA-SDT Q2000. Un échantillon de 5 mg de chaque matériau a été encapsulé avec des creusets en aluminium. Les creusets et l'échantillon de référence (vide) reposent sur le capteur formé de thermocouples sensibles aux échanges thermiques entre le matériau et le milieu extérieur. L'ensemble est dans un four dont la température est contrôlée et programmable de -50 à 200 °C avec des vitesses de variation allant de 10 °C min⁻¹. L'atmosphère du four est contrôlée par le débit d'azote de 50 ml.min⁻¹.

III.8.3. Techniques d'analyse morphologique

III.8.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est considéré comme l'une des techniques analytiques les plus puissantes et les plus utilisées dans divers domaines de recherche pour l'étude de la topographie de la surface, la cristallographie ainsi que dans l'étude de la composition chimique de l'échantillon. Elle produit des images de surface d'un échantillon en profondeur avec de très bonnes résolutions, ce qui la différencie du microscope optique. Le principe de balayage est fondé sur les interactions électrons-matières. Cette technique consiste à explorer la surface d'un échantillon mis sous vide par projection d'un faisceau d'électrons focalisé sur celui-ci de telle sorte que le déplacement d'un faisceau d'électrons se fait en parallèle sur un écran cathodique. En effet, l'échantillon est bombardé par des électrons primaires issus du canon à électrons pour produire à la fin des électrons secondaires de très faible énergie. Des interactions se créent sous forme élastique sans perte d'énergie qui sont appelées des électrons rétrodiffusés et celles inélastiques avec perte d'énergie [49].

Le MEB a été choisi dans cette étude pour l'observation précise des feuillets de l'OGn avant et après le dépôt de nanoparticules SiO₂. Cette technique permet en outre d'observer la forme des nano-objets et de déterminer leurs façons de dispersion dans la matrice époxy. Un MEB de type Philips Quanta 600 FEG couplé à un système d'analyse chimique EDS a été utilisé pour cette étude. La tension d'accélération pour ces analyses est généralement comprise entre 15 et 20 kV. Les échantillons d'OGn et OGN— SiO₂ pour l'imagerie MEB ont été préparés en appliquant la poudre directement sur un ruban adhésif en carbone, tandis que les films époxy ont été fracturés

à température ambiante par une fracture cryogénique (azote liquide) afin d'examiner leurs surfaces.

III.8.3.2. Potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta permet d'évaluer la stabilité des particules afin de déterminer si les répulsions électrostatiques sont suffisantes pour maintenir les particules bien dispersées. Le potentiel zêta se définit par la charge électrique qu'une particule acquiert grâce au nuage d'ions qui l'entoure lorsqu'une particule est en mouvement. En effet, lorsqu'une particule est en solution et que sa surface est chargée électriquement, des ions s'organisent autour de façon à former des agglomérats. Les particules chargées vont alors se déplacer vers une électrode possédant une charge inverse à la leur. La longueur d'onde du faisceau diffusé sera décalée par rapport à la longueur d'onde du laser incident puisque les particules sont en mouvement (effet doppler). Ce décalage de longueur d'onde est alors mesuré pour déterminer la vitesse des particules, qui permet à son tour de déterminer le potentiel zêta des particules [162].

Dans cette étude, un dispositif Nano Partica SZ-100 est utilisé pour mesurer le potentiel zêta et la distribution de taille des particules. Des suspensions aqueuses colloïdales de 50 mg.L⁻¹ ont été utilisées pour réaliser les analyses. Avant chaque mesure, le pH est ajusté et les échantillons sont passés aux ultrasons pendant 60 s. Un volume de la suspension de 30 ml est prélevé pour effectuer les mesures du potentiel zêta.

III.8.3.3. Distribution de la taille des particules

La granulométrie laser est une technique de choix pour mesurer des objets dont la taille est de l'ordre de quelques nm aux centaines de μm . La granulométrie laser permet de déterminer la distribution granulométrique d'objets dispersés au sens large (dispersion solide/air, solide/liquide ou liquide/liquide). En pratique, elle permet de mesurer le diamètre en volume de particules solides ou éventuellement de gouttelettes émulsionnées. La dispersion des échantillons est assurée par l'un des modules associés au banc laser, à savoir soit un module pour voie liquide qui assure en continu l'agitation de l'émulsion ou de la suspension, soit le module pour voie sèche qui permet la dispersion dans l'air de poudre sèche. Le mode de dispersion doit être adapté à la poudre à analyser afin de ne pas modifier la répartition granulométrique (en cassant les particules ou en provoquant leur agglomération). La mesure de si petits objets est rendue possible par leur propriété particulière à dévier un faisceau lumineux

de type laser (phénomènes de diffraction, diffusion et réflexion). L'appareil applique ensuite un modèle mathématique afin de rendre des résultats corrects [163].

La distribution de la taille de particules dispersées dans une solution aqueuse a été estimée en utilisant un analyseur de diffraction laser de type LA-690.

III.8.3.4. Microscopie confocale

La microscopie confocale est l'une des percées les plus notables de ce siècle en microscopie optique. Elle est aujourd'hui une architecture élaborée comprenant des lasers, des éléments optiques, des dispositifs de balayage rapide et des ordinateurs qui traitent numériquement les images. Cette synthèse a donné aux utilisateurs les moyens d'analyser l'intérieur des objets microscopiques et de les visualiser en trois dimensions.

Un microscope confocal est un système pour lequel l'illumination et la détection sont limités à un même volume de taille réduite. L'image confocale (ou couple optique) est ensuite obtenue par le déplacement de ce point focalisation de la lumière d'excitation dans les trois dimensions de l'échantillon X.Y.Z.

La technique d'imagerie confocale représente une avancée technologique importante puisqu'elle permet d'obtenir des images de grande résolution. Ces images sont comme des coupes « optiques » d'une épaisseur d'environ 0,4 μm , et peuvent être obtenues à différents niveaux dans l'épaisseur d'un échantillon. Basée sur l'analyse des signaux de la lumière rétrodiffusée (Microscope confocal à fluorescence) ou bien des signaux fluorescence cette technique donne ainsi accès à des informations situées à l'intérieur des cellules [164].

Les images confocales ont été obtenues à l'aide d'un microscope Leica DCM8. Les échantillons ont été préparés en déposant l'OGn et OGN— SiO₂ dispersés dans une solution aqueuse. Les suspensions ont été déposées et séchées pendant 24 h sur des lames minces propres, adaptées à l'observation en microscopie.

III.8.4. Techniques d'analyse électrochimique et tensions superficielles

III.8.4.1. Études de la résistance à la corrosion des surfaces métalliques revêtues

A. Polarisation potentiodynamique (Tafel)

Cette technique se base sur la polarisation du système électrochimique. La réponse en potentiel-courant de la cellule électrochimique est déterminée sur une plage de potentiel souhaitée. Par la suite, la relation entre le potentiel-courant (E-I) est déterminée. Les expériences peuvent être

déterminées de deux façons : mode potentiostat, où le potentiel est contrôlé et le courant résultant est mesuré $I = f(E)$, ou mode galvanostat, où le courant est contrôlé et le potentiel résultant est mesuré $E = f(I)$.

Suivant la valeur de la surtension, deux cas se présentent :

- ✓ Surtension élevée : l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion E_{corr} , donne la densité de courant de corrosion I_{corr} ($A \cdot cm^2$). C'est la méthode d'extrapolation des droites de Tafel basée sur **l'équation III.3** :

$$\log(I) = f(E) \quad \text{III.3}$$

- ✓ Surtension faible : nous nous intéressons à la résistance de polarisation R_p , qui est la pente $\left(\frac{\Delta I}{\Delta E}\right)$ à $I = 0$, de la courbe stationnaire, $I = f(E)$.

Expérimentalement, le potentiostat est l'instrument électronique qui réalise l'expérience de polarisation électrochimique. Il comprend une alimentation pour le courant imposé sur la cellule électrochimique et des circuits qui mesurent et contrôlent le potentiel de réglage des valeurs. Un voltmètre à haute impédance mesure le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sans affecter le potentiel de l'électrode de travail. Un ampèremètre à faible résistance mesure le flux de courant entre le compteur et les électrodes de travail, sans affecter le flux de courant. Une cellule électrochimique comprend l'électrode de travail, la contre-électrode et une électrode de référence. Une sonde à pont de sel s'étend depuis le compartiment de l'électrode de référence jusqu'à l'électrode de travail sans la toucher **(Figure III.8) [165]**.

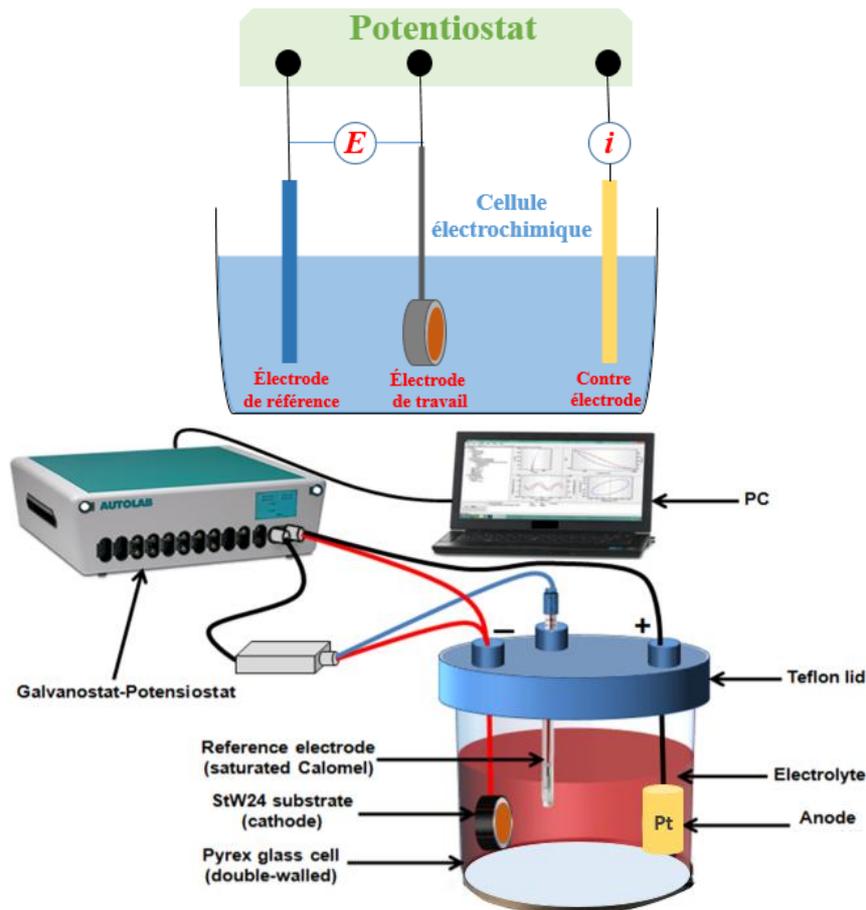


Figure III.8. Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes : électrode de travail ET, ER : électrode de référence, CE : contre électrode [165]

B. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (abrégée par SIE ou EIS en anglais) est de nos jours très largement utilisée à l'étude de corrosion.

Cette méthode, non destructive, a été appliquée par un grand nombre d'auteurs pour étudier la dégradation de revêtements organiques. La SIE permet de distinguer les contributions individuelles des différents processus intervenant dans le système électrolyte-revêtement-substrat. Ainsi, des valeurs de résistance et de capacité de revêtement peuvent être déterminées par une modélisation des données électrochimiques via l'utilisation de circuits électriques équivalents (CEE). Ceux-ci sont construits à partir de composants électriques simples tels que des résistances et des condensateurs pour représenter le comportement électrochimique du revêtement et du substrat métallique. Les variations de valeurs de ces composants indiquent comment évolue le système revêtement-substrat pendant le vieillissement, ce qui permet d'évaluer la durabilité et l'efficacité de systèmes de protection. Cette modélisation

(Figure III.9) n'a d'intérêt que si l'attribution de chaque élément est associée à un phénomène physicochimique existant [166,167].

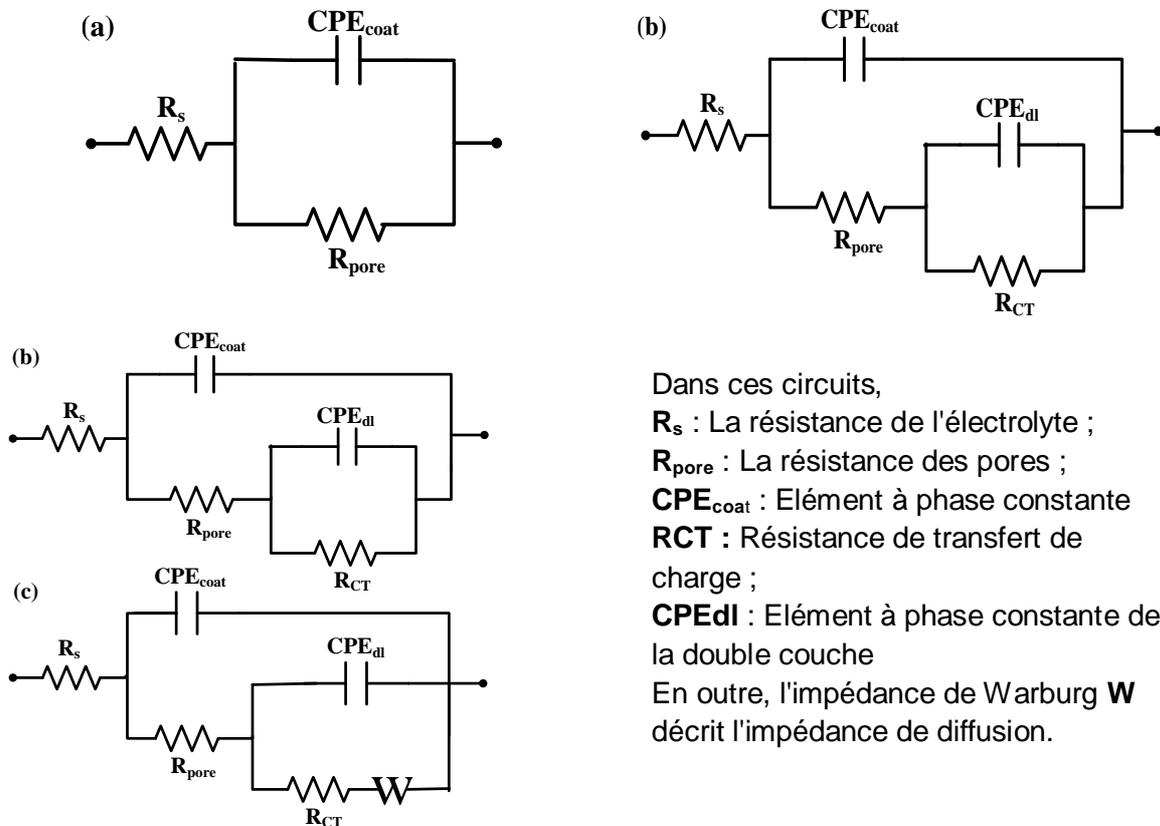


Figure III.9. Circuits équivalents utilisés dans l'étude pour modéliser le comportement électrochimique du système électrolyte-revêtement-substrat [12]

C. Délamination cathodique

Cette forme de corrosion s'initie à partir d'un défaut artificiel sur le revêtement organique. La délamination cathodique consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études des revêtements (mesure de la porosité et le décollement du revêtement). Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion, car il est au contact d'eau et de produits potentiellement corrosifs. Cependant, avec le temps, des défauts apparaissent au niveau de la structure métallique, ce qui nécessite l'abaissement du potentiel de métal vers des valeurs encore plus basses, favorisant ainsi la réduction de l'hydrogène à la surface du métal protégé. Par conséquent, nous observons l'apparition du phénomène de formation de cloques et/ou le décollement du revêtement (appelé délamination cathodique).

Le test de délamination cathodique consiste à imposer à l'électrode un potentiel inférieur à son potentiel de corrosion et à mesurer le courant de corrosion en fonction du temps. Ce test permet d'évaluer la performance d'un revêtement dans le temps sous protection cathodique. En effet, si le courant mesuré durant l'analyse n'augmente pas de façon significative, alors nous affirmons que le revêtement est bon et peut être utilisé pour la protection des structures métalliques sous protection cathodique. En présence des défauts du revêtement dus à la polarisation cathodique, la cinétique de la réaction anodique qui provoque la dissolution du métal est nettement ralentie, ce qui implique que la corrosion du métal est en définitive négligeable et les réactions cathodiques sont favorisées [168].

Le comportement électrochimique, les propriétés de protection contre la corrosion et la performance barrière des revêtements époxy, époxy/OGn et époxy/OGn-SiO₂ ont été étudiés par le test de polarisation potentiodynamique (Tafel), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et le test de délamination cathodique en utilisant un Autolab (potentiostat/galvanostat, PGSTAT 309N).

L'analyse EIS a été effectuée dans une cellule classique à trois électrodes, composée d'une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence, d'un fil platine comme contre-électrode et de substrats en acier revêtu comme électrode de travail.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées après la stabilisation du potentiel de circuit ouvert (PCO) dans une solution aqueuse de NaCl à 3,5 % en masse, à différents temps d'immersion de 1, 7 et 14 jours. Les mesures de l'impédance en courant alternatif (CA) ont été effectuées à PCO avec une amplitude de ± 10 m.V sur une gamme de fréquence comprise entre 10^{-2} Hz et 10^5 Hz. Les courbes de polarisation ont été mesurées dans la gamme de -500 mV et 0 mV par rapport à la valeur du potentiel PCO avec un taux de balayage de 1 mV/s. Les données électrochimiques obtenues ont été analysées à l'aide du logiciel Nova 1.7. Le test de délamination cathodique a été effectué dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse. Ainsi, des fissures artificielles ont été produites au bord des échantillons avec une surface exposée de 3,14 cm². Le test a été effectué à une polarisation potentielle de -1,5 V (par rapport à l'ECS) à température ambiante et pendant 3 jours. La surface moyenne arrachée a été mesurée après 24, 48 et 72 h. Toutes les mesures électrochimiques ont été répétées trois fois pour assurer une bonne reproductibilité des résultats.

III.8.4.2. Étude des tensions superficielles

A. Angle de contact

La compréhension des phénomènes de mouillage, d'hydrophilie et d'hydrophobie est indispensable au développement d'applications dans le domaine de la corrosion.

La réalisation de revêtements à partir de nanomatériaux hybrides permet de doter le revêtement de nouvelles fonctionnalités en termes d'aspect, d'adhérence, de résistance à la corrosion, de mouillabilité et permet d'accroître leurs performances. En raison du large éventail d'applications potentielles des revêtements hydrophobes, il est nécessaire de mieux comprendre non seulement comment fabriquer ces surfaces, mais aussi comment les propriétés telles que la morphologie, la rugosité et la chimie de surface affectent le degré de mouillabilité et la stabilité de ces revêtements. Dans ce contexte, un bilan complet est présenté sur les phénomènes liés à l'hydrophobicité, à la fabrication de surfaces hydrophobes en vue de concevoir une application anticorrosion adaptée. Une attention particulière est accordée aux formes d'interactions superficielles avec des molécules d'eau sur les performances de corrosion des revêtements hydrophobes.

L'angle de contact est l'étude du comportement d'une goutte ou d'un film liquide en contact avec un solide dans un environnement donné. Pour une goutte liquide (l'eau), cet état est caractérisé par une valeur finie de l'angle de raccordement entre les interfaces solide/liquide. Si le liquide s'étale sur le substrat pour former un film, il est alors caractérisé par un angle de contact nul. Les revêtements sont qualifiés « hydrophiles » quand l'angle de contact est plus faible que 90° et « hydrophobes » quand l'angle de contact dépasse les 90° . Les revêtements superhydrophobes présentent un angle de contact très élevé (angle de contact $> 150^\circ$) et une hystérésis d'angle de contact très faible. Les revêtements superhydrophiles sont caractérisés par des angles de contact très faible (angle de contact $< 10^\circ$) [169,170].

Les mesures de l'angle de contact sont effectuées à température ambiante et à une humidité relative de $30 \pm 5 \%$ à l'aide d'un appareil de mesure de type Ramé-hart Model 290 (p/n 290-U1), le modèle 290 est un goniomètre/tensiomètre automatisé. Une goutte d'eau de volume donné ($2 \mu\text{L}$) est déposée à l'aide d'une micropipette. L'image de la goutte est enregistrée par une caméra numérique CCD. Au moins cinq gouttes d'eau ont été déposées sur les revêtements à des endroits différents de la surface. Une moyenne des cinq mesures est calculée, ainsi que l'écart-type correspondant.

III.8.4. Techniques d'analyse mécanique

III.8.4.1. Test de tribologie

La tribologie est la science qui étudie l'ensemble des phénomènes qui ont lieu lorsque des corps en contact sont mis en mouvement relatif. Elle présente trois aspects distincts : le frottement qui est la résistance à un déplacement imposé, l'usure suite à la dégradation des surfaces qui se traduit par une perte de matière et la lubrification qui consiste à interposer un fluide entre les deux corps en contact. C'est une science pluridisciplinaire faisant intervenir des notions de mécanique, de physicochimie et de science des matériaux en général. Les phénomènes de frottement ne sont pas décrits par des propriétés intrinsèques des matériaux, ce qui rend leur prédiction particulièrement délicate. En outre, le frottement et l'usure sont des phénomènes indépendants. Il est en effet possible de concevoir des systèmes à usure faible et frottement élevé (freins) ou à usure forte et frottement faible (usinage). Enfin, l'introduction de la notion de contact à trois corps, qui s'articule autour des concepts de triplet tribologique, de circuit tribologique et de mécanisme d'accommodation de vitesse, a permis une meilleure compréhension des mécanismes de frottement et d'usure [171].

Le tribomètre utilisé pour les essais est de type de CSM Instruments (rotatif bille-disque). L'essai est réalisé avec un frotteur en 100Cr6 de diamètre 4 mm. Les paramètres qui sont retenus pour les tests sont une vitesse de frottement de 6 cm/s, une charge normale de 10 N et le diamètre de glissement de 4 mm. L'ensemble des essais a été effectué sans lubrification à température ambiante, pour une durée nominale d'essai de 35 min.

III.8.4.2. Scratch test

Le scratch test permet de caractériser de manière qualitative la résistance aux rayures des couches minces et des revêtements organiques. Ce test est largement utilisé, rapides et efficaces pour obtenir les forces critiques qui sont liées aux propriétés d'adhérence du revêtement.

Ce test s'effectue en appliquant une force progressive (~ linéairement croissante) ou constante sur un pénétrateur se déplaçant horizontalement tout en mesurant la force de friction, la force de pénétration et les vibrations acoustiques émises. Donc, un stylet d'indentation est déplacé sur la surface d'un échantillon avec une charge linéairement croissante jusqu'à ce que la rupture se produise à une charge critique (L_c). La force normale (F_z) et la force tangentielle (F_x) sont

enregistrées. Les rayures sont examinées sur un microscope optique de l'appareil. L'émission acoustique (EA) est également mesurée pendant l'essai [172,173].

Dans ce travail, des séries de tests de la résistance à la rayure test sont effectués à l'aide d'un appareil de type CSM instruments scratch test avec des forces progressives de 0 à 100 N et des longueurs de rayures sur les substrats revêtus de 7 mm. Chaque rayure est examinée au microscope optique pour détecter une éventuelle défaillance. L'émission acoustique et la résistance des couches sont également mesurées simultanément pendant l'essai.

III.8.4.3. Test de traction

Il s'agit d'un des essais les plus pratiqués qui consiste à réaliser, dans une éprouvette, un champ de contrainte de traction uniforme uniaxiale, à vitesse constante, et à enregistrer l'allongement résultant (Δl) jusqu'à la rupture du matériau. À partir des courbes force-allongement, cet essai permet de déterminer certaines caractéristiques mécaniques fondamentales des matériaux tels que le module d'élasticité, la contrainte à la rupture (σ_R), l'allongement à la rupture (ϵ_R), etc...

Dans ce travail, les essais de traction sur les éprouvettes de résine coulée et des composites ont été effectués sur une machine de traction de type ZWICK/ROELL avec une vitesse de déplacement de 1 mm/min selon la norme ASTM-D638. Les essais ont été effectués dans des conditions normales de température et pression. Trois échantillons sont caractérisés pour chaque formulation.

CONCLUSION

Cette partie de l'étude renferme les produits et les techniques employés pour l'oxydation du graphite (OGt) ainsi que toutes les étapes de la fabrication des matériaux hybrides (OGn— SiO₂) via le protocole sol-gel développé. Les étapes suivies pour préparer les nanocomposites et les revêtements époxy sur des substrats métalliques ont été également décrites ainsi que leurs conditions d'élaboration. Enfin, ont été brièvement présentés les méthodes d'analyse et les appareils de caractérisation utilisés pour ces travaux.

Chapitre IV

OXYDE DE GRAPHÈNE/OXYDE DE SILICIUM FONCTIONNALISÉ : UN MATÉRIAU TYPIQUE POUR DÉVELOPPER DES REVÊTEMENTS MULTIFONCTIONNELS HYBRIDES

IV.1. Introduction

Dans ce quatrième chapitre, nous présentons les conclusions de notre travail sur les systèmes nanocomposites époxy/OGn et époxy/OGn-SiO₂. Le but est d'observer l'influence du système nanohybride proposé sur la répartition de différentes caractéristiques et potentialités de ces matériaux et surtout dans le domaine des revêtements.

Dans la première partie du chapitre, nous aborderons l'influence de la technique de synthèse des nanoparticules OGn-SiO₂ adoptée sur l'architecture et la structure de ces hybrides élaborés. Dans ce but, nous présenterons les résultats et les propriétés potentielles obtenues à partir des analyses physicochimiques, structurales, morphologiques et thermiques mesurées.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous montrerons l'impact de ces hybrides sur les propriétés des composites thermodurcissables. Cependant, les analyses expérimentales de ces composites restent autour des points clés de l'exactitude du principe de protection des revêtements. L'objectif sera donc d'observer l'effet barrière et d'analyser la dispersion du système hybride vis-à-vis du comportement des nanocomposites.

Enfin, nous testerons ce système de protection anticorrosion et nous discuterons alors les résultats obtenus. La protection des structures métalliques a été assurée par une couche de la résine époxyde et par des composites chargés. Nous avons donc déposé des revêtements de protection hybrides sur des substrats en acier doux.

IV.2. Des nanofeuillets de l'oxyde de graphène décorés par des nanoparticules de silicium

IV.2.1. Analyse par spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des nanofeuillets de l'OGn, des particules OGn/SiO₂-A-1100 (OGn—SiA) et de l'hybride GO/SiO₂-Z-6020 (OGn—SiZ) ont été enregistrés pour identifier les caractéristiques de l'OGn et de déterminer la densité de greffage et de fonctionnalisation des nanoparticules de la silice sur les surfaces des feuillets de carbone oxydé

[175]. La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-vis) des différentes suspensions aqueuses est présentée dans la **Figure IV.2.1**.

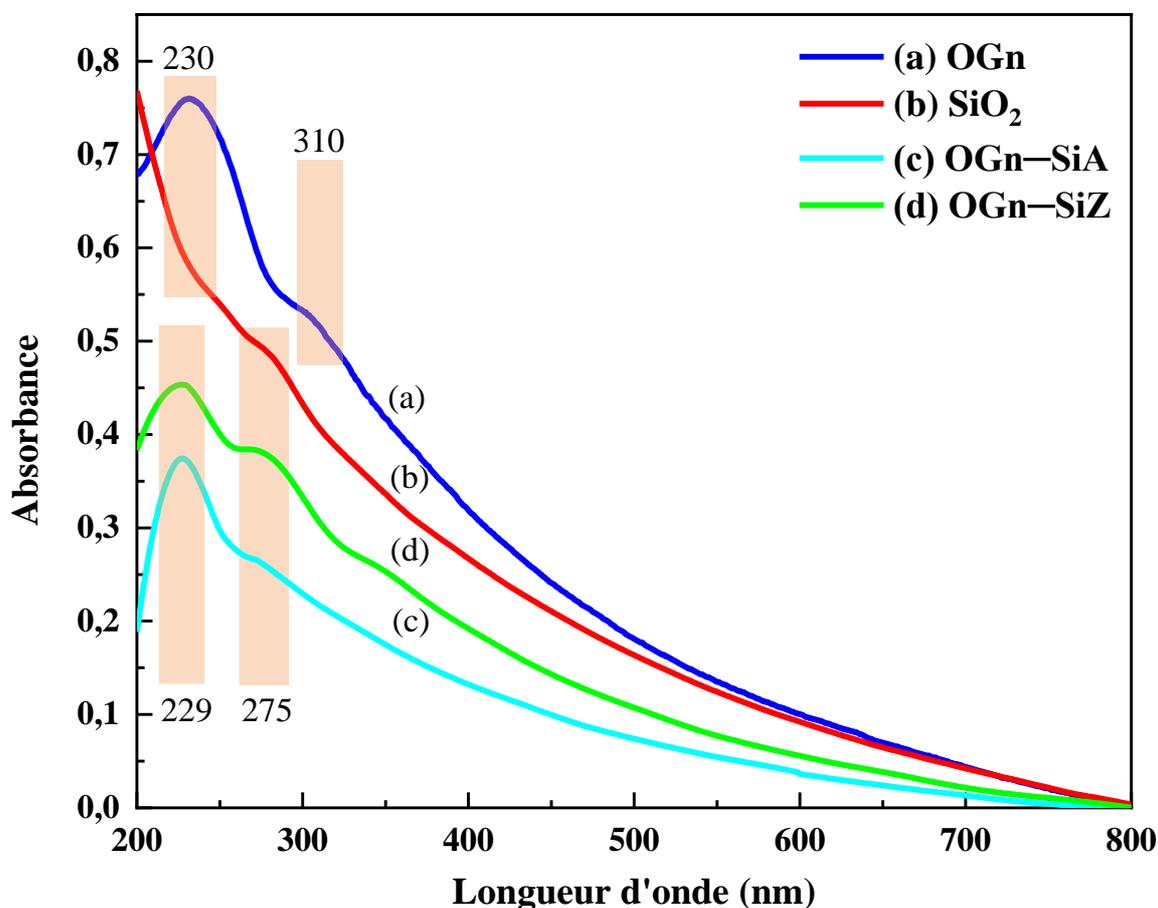


Figure IV.2.1. Spectres d'absorption UV-Vis de (a) OGN, (b) SiO₂, (c) OGN-SiA et (d) OGN-SiZ

Le spectre d'absorption des nanofeuillets d'OGN consiste en une bande large à 230 nm et un épaulement à 310 nm qui sont liés au mode de vibration de liaison $\pi-\pi^*$ de la structure graphitique (C=C) et au mode de vibration de liaison $n-\pi^*$ des groupes fonctionnels tels que $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, respectivement. Ce résultat indique à la fois la présence de groupements hydroxyles, carboxyliques et époxydes sur les bords et/ou sur le plan basal de l'OGN et la conversion du graphite en OGN au cours du processus d'oxydation [176,177]. À titre de comparaison, nous pouvons remarquer sur le spectre UV-vis des hybrides que l'OGN-SiZ est identifié par deux bandes d'absorption caractéristiques à 229 nm et 275 nm, qui sont attribuées respectivement à l'absorption des cycles aromatiques et au dépôt de nanoparticules de silicium sur la surface de l'OGN.

De plus, l'épaulement observé à ~ 310 nm a disparu, ce qui signifie que les groupes de fonctionnalités oxygène existant à la surface et/ou sur les bords des nanofeuillets d'OGn ont réagi pour former des liaisons covalentes avec les nanoparticules de la silice et une fonctionnalisation covalente avec les molécules de silane Z-6020.

Dans le cas des particules OGN—SiA, nous pouvons observer un pic d'absorption intense à 229 nm et un autre pic plus faible à 275 nm, ce qui montre un faible degré de déposition des nanoparticules SiO₂ et de fonctionnalisation des feuillets d'OGn par rapport à l'OGN—SiZ [64,175].

VI.2.2. Analyse par spectrophotométrie infrarouge FT-IR

Les structures chimiques, la formation de groupements fonctionnels et la présence de nanoparticules de silicium sur le plan basal des nanofeuillets d'OGn ont été étudiées par analyse FT-IR.

D'après la **Figure IV.2.2**, il n'y a aucune bande d'absorption observée dans le spectre du graphite vierge, ce qui indique la structure chimique inerte du graphite massif. Après l'oxydation du graphite (**Figure IV.2.2b**), de nouvelles bandes de vibrations apparaissent à ($2983, 2851 \text{ cm}^{-1}$), ($1735, 1361 \text{ cm}^{-1}$), ($1216, 1034 \text{ cm}^{-1}$) et ($3700\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$), ce qui confirme la présence de groupements fonctionnels tels que $-\text{CH}_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$, respectivement. Ce changement dans la structure chimique du graphite indique que l'oxydation s'est bien produite. Une autre bande caractéristique est observée pour l'OGn vers 1625 cm^{-1} , attribuée à la bande d'absorption correspondant à la liaison de vibrations squelettiques ($\text{C}=\text{C}$) de la structure graphitique non oxydée. Ensuite, dans la structure hybride organique-inorganique basée sur l'OGn et les particules de silicium, nous observons une formation d'une bande d'absorption intense présente aux alentours de 1090 cm^{-1} dans les spectres FT-IR de l'OGN—SiZ, ce qui correspond à la vibration du groupement $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, et ce qui indique la réaction d'autocondensation significative des précurseurs TEOS et la formation des nanoparticules de silice sur la surface de l'OGn [178–184]. En outre, des bandes de vibrations supplémentaires apparaissent à $676, 785, 3735, 1538$ et 1455 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées au mode de vibration d'étirement symétrique et asymétrique de nouveaux groupes $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{OH}$, NH_2 , $\text{N}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{N}$, respectivement. Ces nouveaux pics révèlent la fixation des molécules silanes comme des agents de couplage (Z—6020) sur la surface de l'OGn [63,185].

Le spectre FT-IR de l'OGn-SiZ confirme la modification chimique et la formation de groupements fonctionnels sur la surface de l'OGn. La présence de bandes hydroxyles situées entre $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ et 1361 cm^{-1} dans le cas de l'hybride OGN-SiA démontre la réduction partielle de l'OGn et la faible tendance des molécules de silane A-1100 à réagir avec les groupements oxygénés de l'OGn.

Ces résultats montrent que le silane Z-6020 a une forte tendance à réagir avec les groupes fonctionnels des nanofeuillets de l'OGn par des réactions d'autocondensation ou par des réactions d'autoaddition de façon covalente et homogène, tandis que le silane A-1100 intensifie considérablement le dépôt ou le greffage du précurseur TEOS sous forme de particules agglomérées sur la surface de l'OGn [186,187].

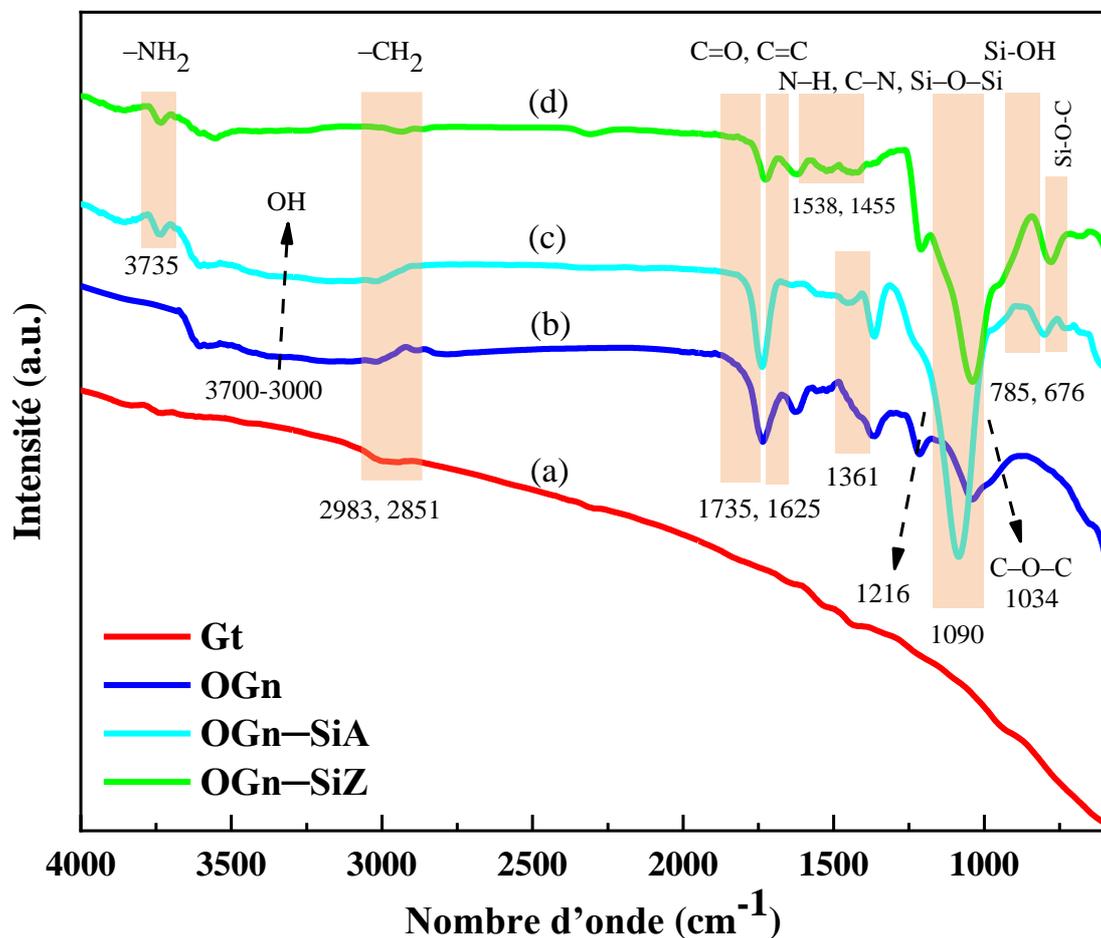


Figure IV.2.2. Spectres d'absorption FT-IR de (a) graphite, (b) OGN, (c) OGN-SiA et (d) OGN-SiZ

IV.2.3. Diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS)

Comme le comportement cristallin de l'OGn est affecté par le greffage de nanoparticules de silice et par la fonctionnalisation des molécules organosilanes (Z-6020 et A-1100), la diffraction des rayons X (DR-X) peut être utilisée comme approche indirecte pour confirmer la quasi-absence d'ordre d'empilement pour les matériaux hybrides ainsi que l'effet du traitement de fonctionnalisation sur la distance entre les feuillets et les différentes phases des nanohybrides.

En utilisant les équations de Bragg (IV.1.1) et de Debye-Scherrer (IV.1.2), la distance entre les couches et la taille moyenne des cristallites peut être calculée, respectivement :

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad \text{IV.2.1}$$

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{IV.2.2}$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X incidents, β la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense, θ l'angle de diffraction de Bragg, $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire entre les plans diffractants, et D la taille des cristallites.

La figure insérée dans la **Figure IV.2.3** montre les diffractogrammes WAXS de la poudre de graphite vierge. On observe clairement le pic de diffraction caractéristique à $2\theta = 26,5^\circ$ des plans cristallins (002) de graphite empilés dans la même direction les uns sur les autres. Une distance de 0,34 nm entre les feuillets est alors trouvée. La taille des cristallites est d'environ 15 nm. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature. Dans le cas de l'OGn exfolié, nous pouvons observer un déplacement important de l'angle 2θ vers des valeurs inférieures ($2\theta = 10,5^\circ$). Cette observation démontre la bonne exfoliation des nanofeuillets et la formation de groupements fonctionnels oxygénés sur la surface de l'OGn avec une distance interréticulaire entre les feuillets d'environ 0,84 nm et une taille des cristallites de 8,6 nm [188,189]. Le diffractogramme WAXS (**Figure IV.2.3**) des particules OGN—SiZ montre un pic de diffraction à $13,6^\circ$ et un large halo de diffusion centré à $22,4^\circ$, qui sont principalement dus à la structure de l'OGn et à la phase amorphe des nanoparticules de silicium, respectivement. Ce qui révèle la décoration *in situ* des nanoparticules de silice sur la surface des nanofeuillets de l'OGn [186,190]. Concernant la modification des feuillets d'OGn par les molécules organosilanes de type A-1100, les résultats de WAXS ont montré des pics de diffraction intenses autour de $22,4^\circ$ et $26,5^\circ$ qui sont attribués au plan cristallin des

nanoparticules de silicium (d_{100}) et au plan (d_{002}) des feuilles de graphène bien ordonnées, respectivement. Ce résultat indique que l'utilisation du silane A-1100 et les options d'ajustement manuel du pH influent sur l'autocondensation et ainsi sur la structure des particules SiO_2 , ce qui contribue à l'augmentation de la taille cristalline et à l'agglomération des particules nanohybrides synthétisées [191,192]. La taille des cristallites de particules synthétisées a été résumée dans le **Tableau IV.2.1** ci-dessous.

Tableau IV.2.1. Taille des cristaux et distances interlamellaires des particules synthétisées OGn, OGn–SiA et OGn–SiZ

Échantillon	Graphite	OGn	OGn–SiA	OGn–SiZ
Taille des cristallites D (nm)	15	8.6	9.1	8.7
Distance intercouche d (nm)	0.34	0.84	0.59	0.65

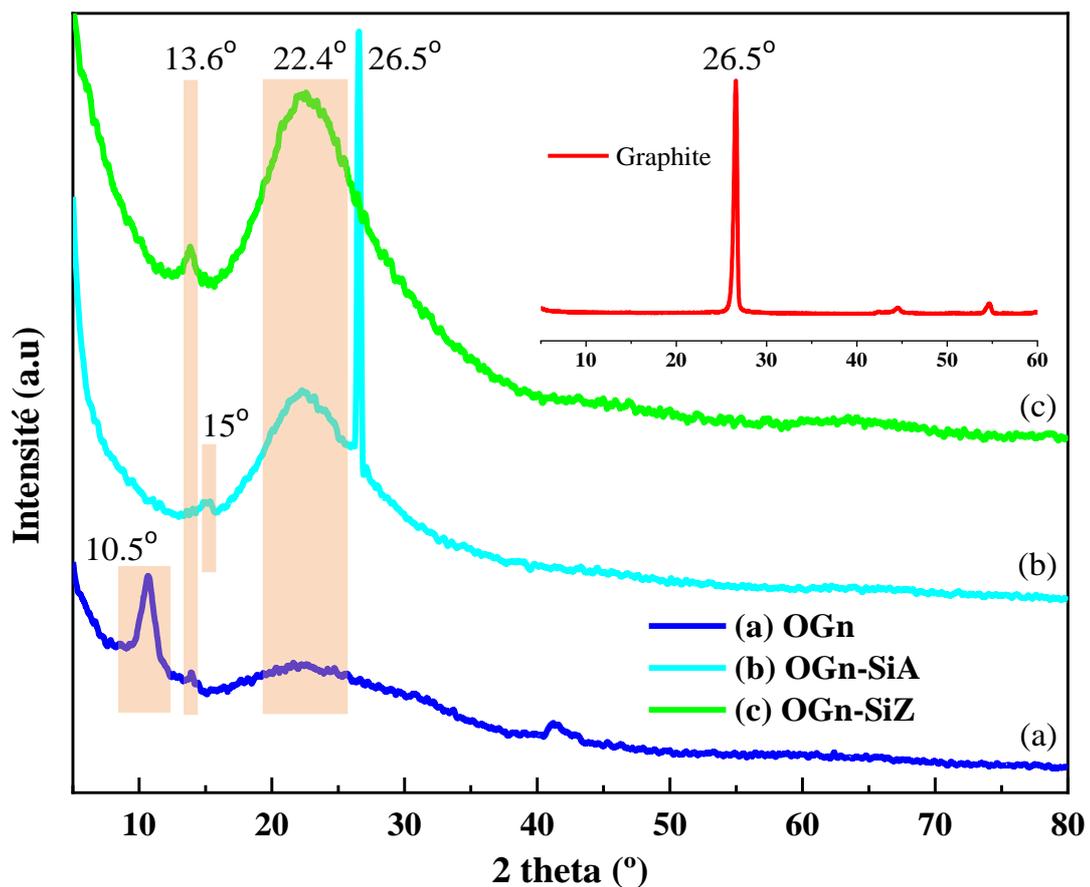


Figure IV.2.3. Diffractogramme des rayons X (WAXS) du graphite, OGn, OGn–SiA et OGn–SiZ hybride

IV.2.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique extrêmement courante pour l'analyse et l'étude des matériaux nanostructurés. Les structures cristallines des matériaux carbonés (graphite ou graphène) présentent plusieurs bandes caractéristiques dont l'intensité, la position et la largeur à mi-hauteur renseignent sur la qualité structurale et l'ordre d'empilement du matériau [24].

La spectroscopie Raman a été réalisée pour étudier les défauts et la cristallinité des structures hybrides afin de confirmer le dépôt de nanoparticules de silicium sur la surface de l'OGn. Les spectres Raman de l'OGn, OGN—SiA et OGN—SiZ sont représentés dans la **Figure IV.1.5**. L'acquisition du spectre Raman des matériaux graphitiques est généralement effectuée entre 1200 et 2000 cm^{-1} . Dans cette fenêtre d'acquisition, le spectre Raman du graphite (**Figure IV.2.4**) présente deux bandes de vibration caractéristiques : les bandes G et D. La bande de vibration G (vers 1562 cm^{-1}) correspond au mode de vibration d'étirement entre deux atomes de carbone hybridés sp^2 (à la fois dans les chaînes $\text{C}=\text{C}$ et les cycles aromatiques). La bande D (vers 1339 cm^{-1}) correspond au mode de vibration dit de « respiration » des cycles aromatiques formés par les atomes de carbone hybridés sp^2 , comme l'illustre la **Figure IV.2.6**. En plus, cette bande D est reliée directement au nombre de défauts structuraux dans les matériaux graphitiques [193,194].

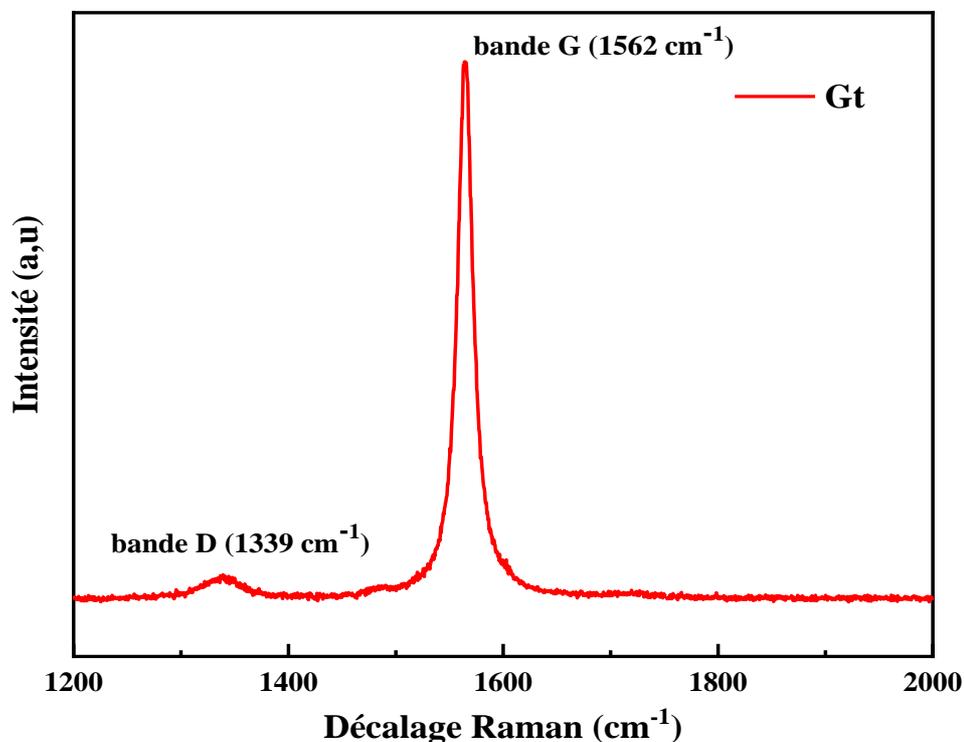


Figure IV.2.4. Spectre Raman du graphite ordonné

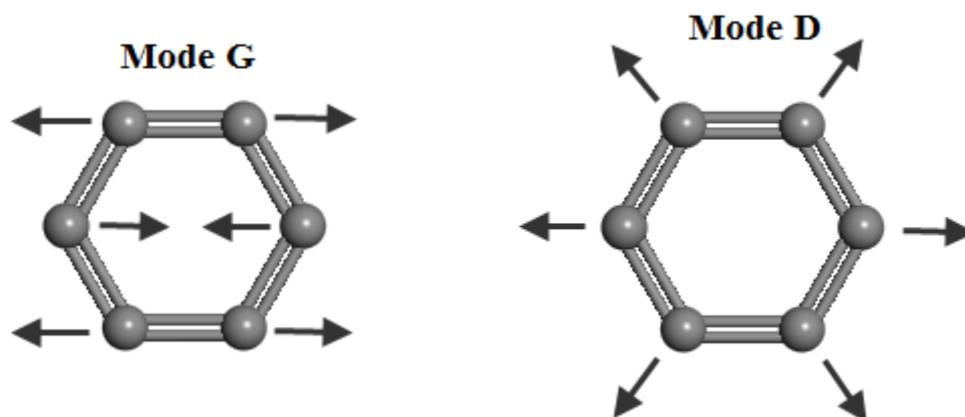


Figure IV.2.5. Schéma des vibrations atomiques correspondant au mode de vibration G et D des matériaux graphitiques

Le spectre Raman des feuilles d'OGn montre la présence de deux bandes caractéristiques de ce matériau bidimensionnel (2D), deux bandes typiques D et G d'un matériau carboné, qui sont attribuées à la structure cristalline ordonnée de type sp^2 du graphite à 1352 cm^{-1} et à une structure carbonée désordonnée de type sp^3 à 1583 cm^{-1} , respectivement [195,196]. Le déplacement des bandes G vers des nombres d'ondes plus élevés (1605 cm^{-1}) a été très remarquable dans le cas des particules hybrides OGN–SiA et OGN–SiZ, ce qui indique l'exfoliation et la formation de nanoparticules de silice à la surface des feuilles d'OGn [197, 198]. En outre, il est clair que la Figure IV.2.6 montre une différence d'intensité et de largeur de bande entre les particules OGN–SiA et OGN–SiZ. Par conséquent, cette augmentation de l'intensité des bandes D et G sur le spectre de l'OGN–SiZ par rapport à l'OGN–SiA indique que les nanoparticules de silice étaient fixées de manière covalente et homogène sur les surfaces de l'OGn, prouvant indirectement le mécanisme d'autocondensation des nanoparticules de silice sur OGN et sans défauts significatifs du réseau de la structure carbonique. En plus, l'intensité relative des bandes D et G (I_D/I_G) pour l'OGn et l'hybride OGN–SiZ est presque la même, ce qui indique une liaison covalente entre les feuilles d'OGn et SiO_2 et sans destruction significative du réseau de carbone [199]. Enfin, les bandes D et G du spectre Raman des hybrides OGN–SiZ témoignent de la bonne exfoliation après le dépôt sol-gel *in situ* réussi des particules de silicium sur la structure lamellaire de l'OGn.

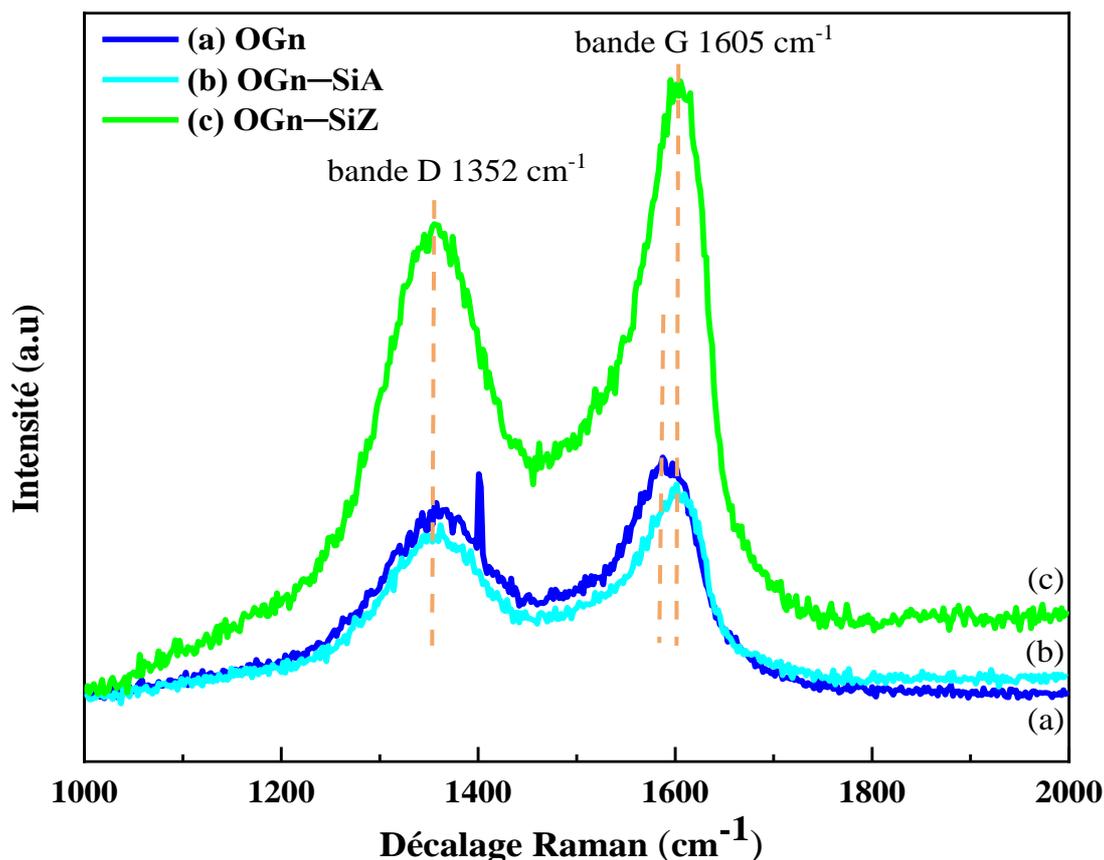


Figure IV.2.6. Spectres Raman de (a) OGN, (b) OGN-SiA et (c) OGN-SiZ

IV.2.5. Analyse ATG-DTG

La stabilité thermique du graphite, des nanoplaquettes d'OGN, des nanomatériaux hybrides OGN-SiA et OGN-SiZ a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG - [Figure IV.2.7](#)).

Les résultats ATG et DTG du graphite vierge montrent une seule perte de masse à 620 °C, ce qui démontre sa grande stabilité thermique comme elle est rapportée dans la littérature [\[200\]](#). Dans le cas des nanofeuillets d'OGN, trois pertes de masse bien définies peuvent être identifiées dans trois régions de température différentes. La première étape observée entre 0 et 130 °C est attribuée à l'évaporation des molécules d'eau résiduelle piégée entre des feuilles de l'OGN. La deuxième étape observée dans la plage de température entre 130 et 320 °C correspond à l'élimination des groupements fonctionnels à base d'oxygène existant à la surface et sur les bords des nanofeuillets (c'est-à-dire les groupements hydroxyles, carboxyliques et époxydes) et ont disparu sous forme de gaz tels que H₂O et CO₂ comme sous-produits. Ensuite, la troisième étape à 320-650 °C est attribuée à la dégradation du squelette carbone-carbone sous forme de gaz volatils tels que le CO.

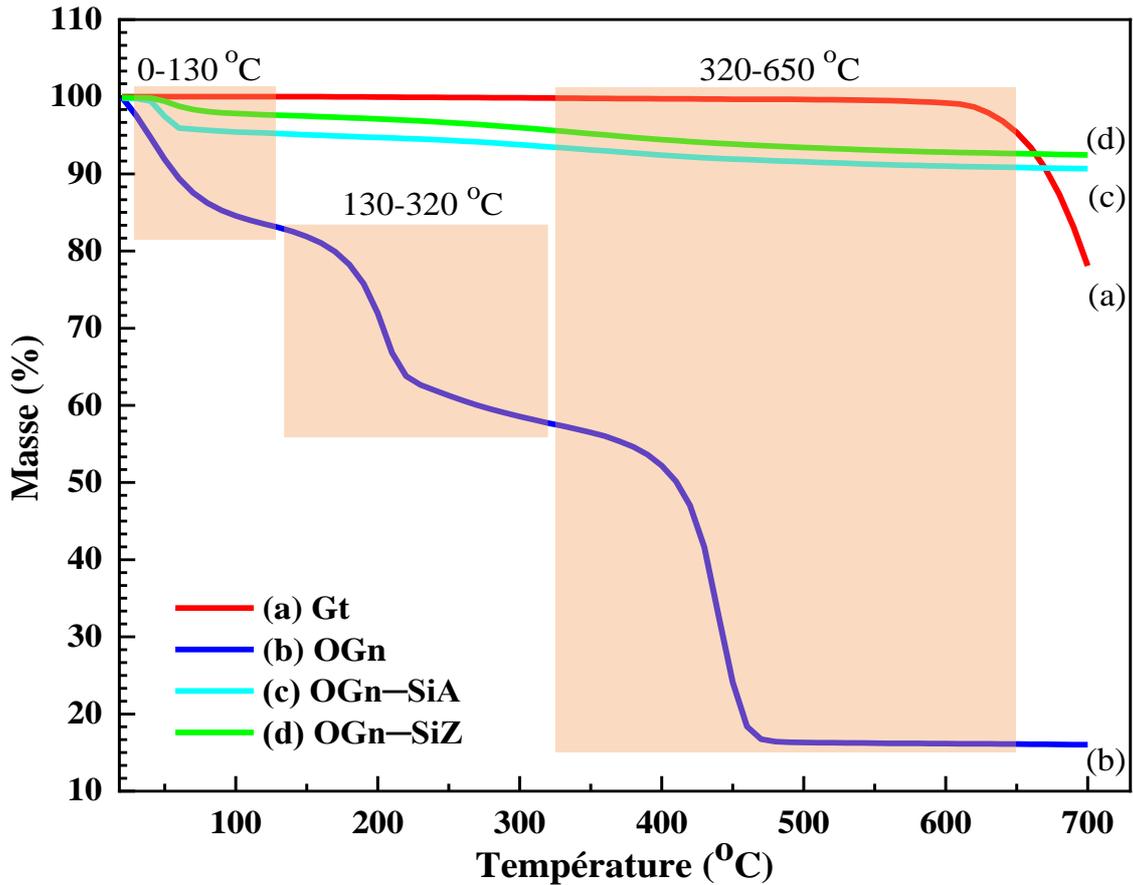


Figure IV.2.7. Représentation les courbes de perte de masse (ATG) de (a) graphite, (b) OGn, (c) OGn-SiA et (d) OGn-SiZ

La masse résiduelle (16 %) observée à 700 °C peut clairement révéler que les nanofeuillets OGn présentent une faible stabilité thermique à des gammes de températures élevées. En ce qui concerne les particules nanohybrides OGn-SiA et OGn-SiZ, les courbes de la stabilité thermique ne montrent qu'une seule étape de perte de masse située à 700 °C de 9,4 % et 7,5 %, respectivement, ce qui illustre la grande capacité de résistance à la chaleur et la nature hydrophile plus faible des hybrides OGn-SiZ par rapport à celle de l'OGn-SiA.

Enfin, la présence des molécules silane de type Z-6020 qui sont plus appropriées au processus d'autocondensation augmente la possibilité de greffage et de formation des liaisons covalentes plus stables entre les nanoparticules de silicium et la surface de l'OGn [64].

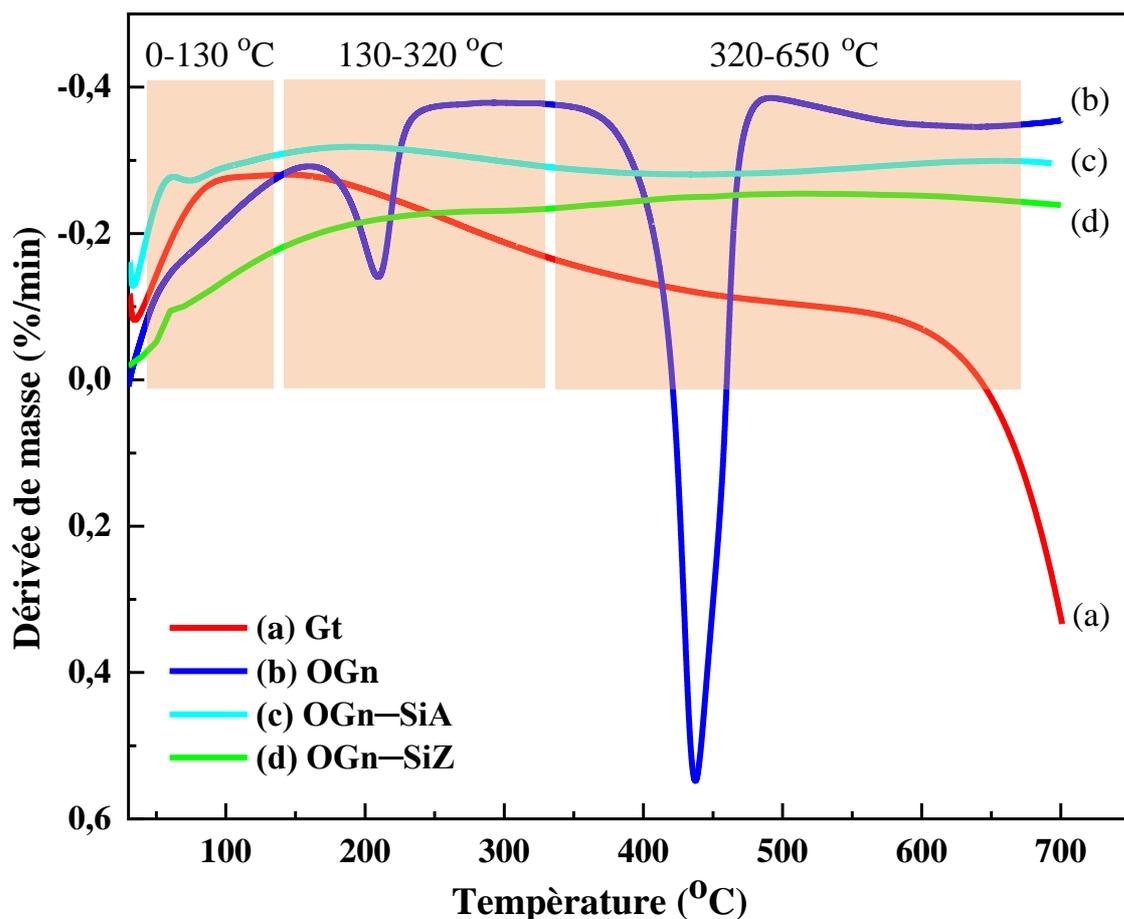


Figure IV.2.8. Courbes DTG de (a) graphite, (b) OGN, (c) OGN-SiA et (d) OGN-SiZ

IV.2.6. Micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie du graphite vierge, des feuilles d'OGN et des particules synthétisées (OGN-SiA et OGN-SiZ) a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB).

La **Figure IV.2.9a** montre que les paillettes de graphite vierge présentent une structure bien ordonnée de couches de graphène [65]. La **Figure IV.2.9b** montre la morphologie et la surface des nanofeuillets OGN, où on peut observer clairement la formation de fines ondulations (rayures). De plus, on peut observer facilement sur les bords la structure désordonnée des multicouches du graphite après le processus d'oxydation [201]. La **Figure IV.2.9c-d** illustre les micrographies MEB des particules hybrides synthétisées.

L'utilisation du silane A-1100 semble favoriser considérablement la couverture dense de l'OGN par des particules de silicium, formant ainsi de grosses particules agglomérées, ce qui rend les feuilles d'OGN relativement épaisses. Cependant, certaines zones vides peuvent être observées,

ce qui suggère un revêtement non uniforme des nanoparticules de silicium et la formation d'agglomérats non désirés sur la surface d'OGn.

En revanche, les nanoparticules hybrides synthétisées via des réactions d'hydrolyse et de condensation du silane Z-6020 et le TEOS présentent une réduction plus prononcée de la taille des particules de silice et de l'épaisseur des feuilles d'OGn, simultanément. Ces observations corroborent la couverture uniforme des nanoplaquettes obtenue par une autocondensation des précurseurs de silice *in situ* sur la surface des nanoplaquettes OGN ce qui valide avec succès le processus d'hybridation engagé [63,202].

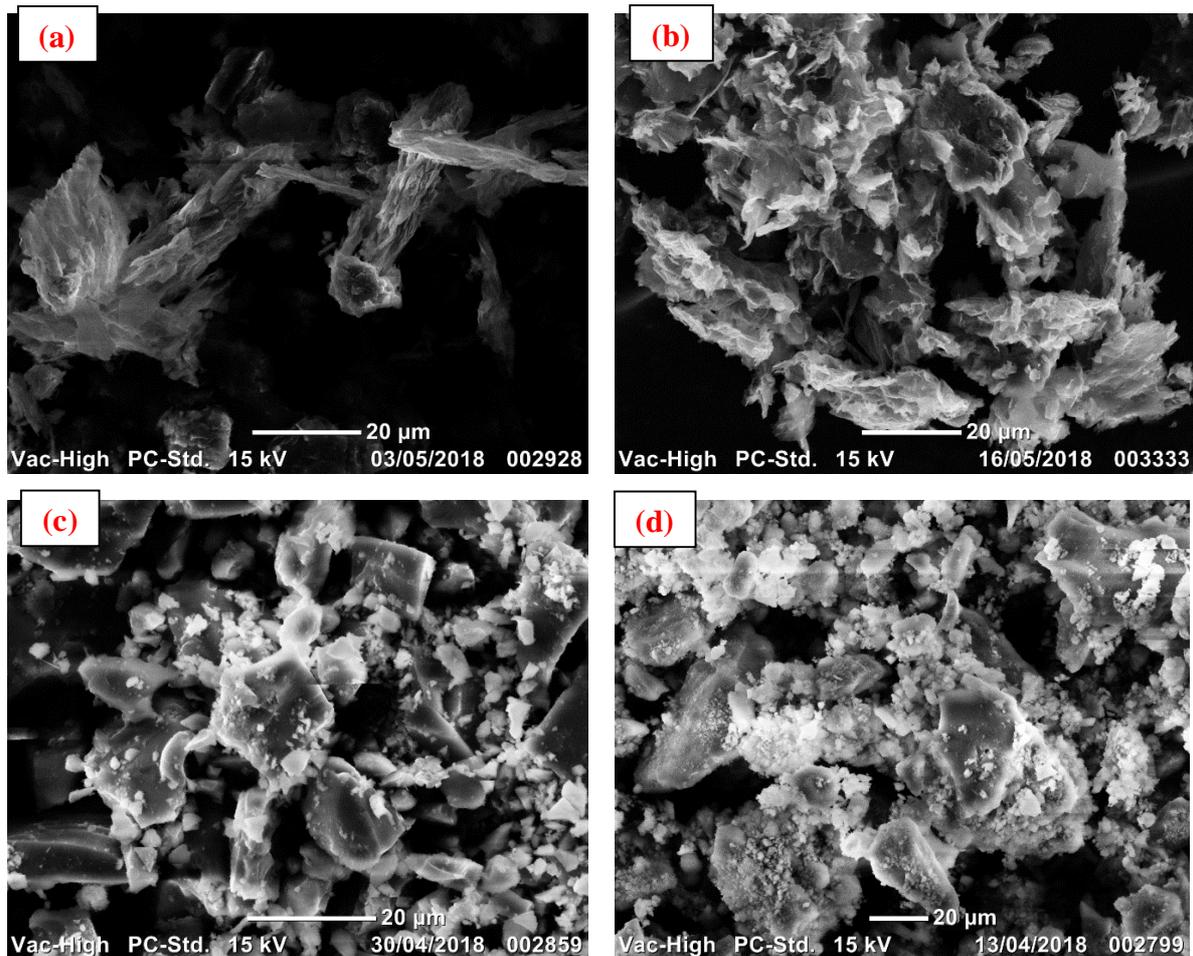


Figure IV.2.9. Images SEM de (a) graphite, (b) OGN, (c) OGN-SiA (d) OGN-SiZ

IV.2.7. Microscopie confocale optique

Des micrographies par microscopie confocale optique ont été obtenues afin de mesurer l'épaisseur moyenne des particules de l'OGN, OGN-SiA et OGN-SiZ. Elle permet ainsi d'éclairer l'effet de greffage des nanoparticules SiO₂ sur la surface des feuilles d'OGN.

Les résultats de la **Figure IV.2.10** montrent que les particules OGn, OGn—SiA et OGn—SiZ ont une épaisseur moyenne d'environ 2,50 nm, 8,00 nm et 3,50 nm, respectivement. Les particules d'OGn—SiA présentent une épaisseur plus importante que les deux autres, ce qui peut être dû à l'agglomération de silicium en particules denses et volumineuses à la surface de l'OGn après avoir été hydrolysées et condensées pendant 24 h. On peut également constater qu'après la modification de la surface des nanofeuillets d'OGn par le silane Z-6020, l'épaisseur et la rugosité de surface ont diminué par rapport au silane A-1100. Cependant, dans le cas des hybrides OGn—SiZ, l'épaisseur n'est que de 3,50 nm, comme le montre la **Figure IV.2.10c**, ce qui est dû à la présence des liaisons covalentes C—O, impliquant l'existence de chaînes de silane Z-6020 fonctionnalisées sur le bord de l'OGn, ainsi que la bonne dispersion de nanoparticules de SiO₂ sur la surface de l'OGn. D'après les résultats obtenus, les nanoparticules SiO₂ ont recouvert la surface des feuilles de l'OGn d'une épaisseur environ 1,00 nm [203,204].

IV.2.8. Distribution de la taille des particules

La distribution granulométrique de l'OGn, OGn—SiA et OGn—SiZ a été obtenue dans une solution aqueuse. Les résultats sont résumés dans la **Figure IV.2.11**.

La **Figure IV.2.11a** montre que les particules de l'OGn ont une taille moyenne d'environ 7,9 µm. Cette diminution de la taille et de la gamme de distribution de la taille des particules peut être attribuée à la structure graphique et aux groupements fonctionnels à base d'oxygène qui existent à la surface des feuilles. Il faut noter que les molécules d'eau interposées entre les couches et les nanofeuillets d'OGn augmentent la stabilité et la dispersion de l'OGn.

D'après la **Figure IV.2.11b**, les particules hybrides OGn—SiA présentent une distribution de taille la plus élevée, avec une valeur moyenne d'environ 26,8 µm. Cette distribution de taille peut être attribuée au dépôt dense de nanoparticules de silicium sur la surface des feuilles et une concentration très importante de groupements silane de type A-1100 sur la surface, ce qui entraîne une augmentation de la distribution de taille des particules et, par conséquent, une structure hybride volumineuse.

Par ailleurs, la **Figure IV.2.11c** montre que les hybrides OGn—SiZ présentent une valeur moyenne de distribution de taille de 19,9 µm. Ce résultat indique que l'hybridation des nanofeuillets d'OGn avec le TEOS et le silane de type Z-6020 permet d'obtenir un dépôt uniforme de nanoparticules sur la surface et facilite la dispersion et la réduction partielle des

particules d'OGn, ce qui entraîne par la suite la disparition de liaisons hydrogènes, de van der Waals [205–207].

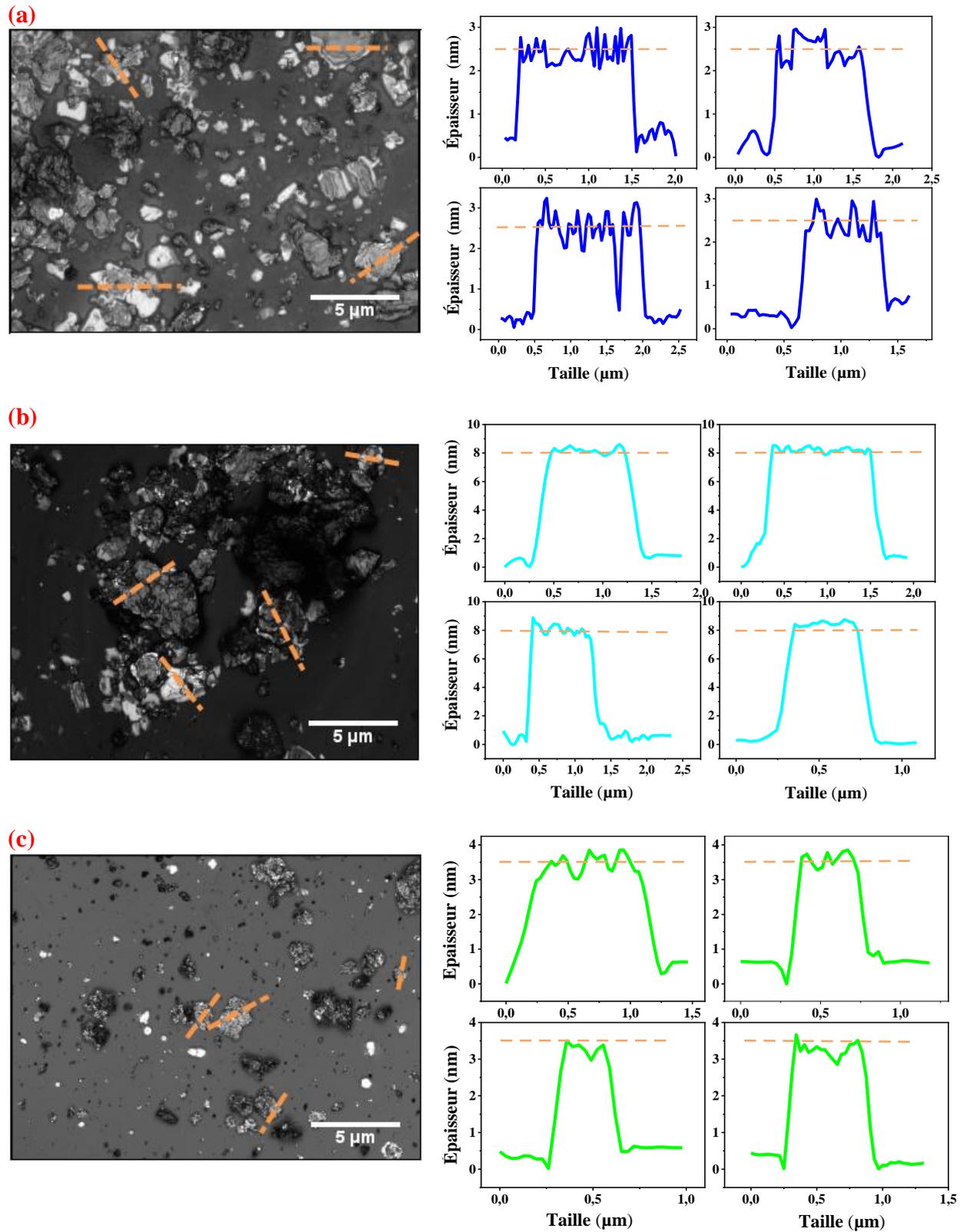


Figure IV.2.10. Analyse par microscopie confocale optique de (a) GO, (b) OGN–SiA et (c) OGN–SiZ

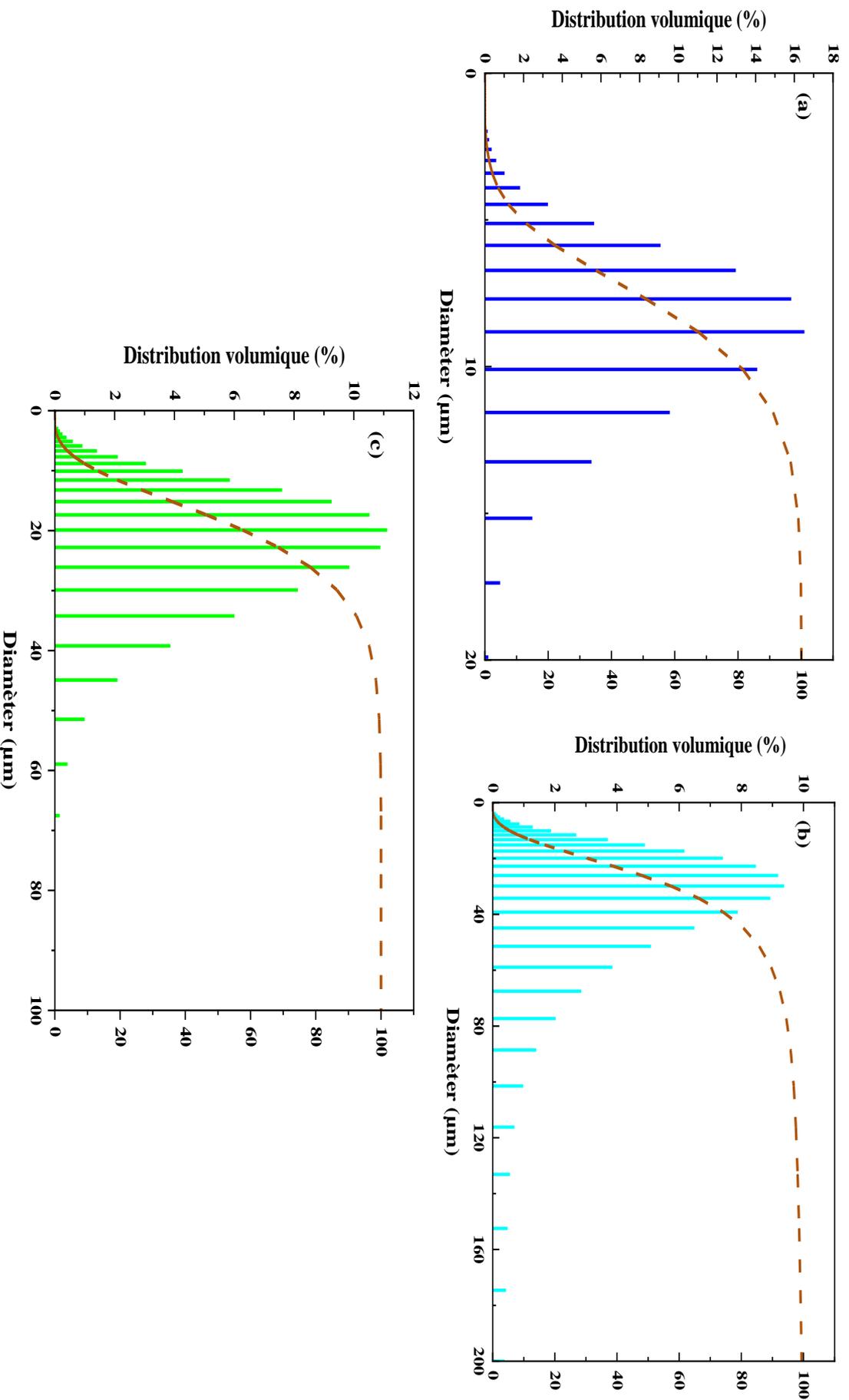


Figure IV.2.11. Mesures de la distribution de taille des particules (a) OGN, (b) OGN-SiA et (c) OGN-SiZ

IV.2.10. Mesures de potentiel zêta

Le potentiel zêta de particules synthétisées a été réalisé dans une solution aqueuse afin d'optimiser la stabilité, la qualité de l'exfoliation et de dispersion des suspensions colloïdales.

Comme le montre la **Figure IV.2.12**, le potentiel zêta des feuilles d'OGn est d'environ -32,7 mV, ce qui confirme que la surface de ce matériau est chargée négativement [208]. Le potentiel zêta négatif de la suspension indique que les feuilles de l'OGn forment des colloïdes aqueux stables en raison de leur caractère hydrophile et de leur répulsion électrostatique avec les groupements fonctionnels ionisés, tels que les groupements acides carboxyliques ($-\text{COOH}$).

Une valeur aussi négative du potentiel zêta est obtenue pour l'OGn-SiZ (-49,4 mV), comme le montre la **Figure IV.2.12c**. La valeur négative plus élevée révèle l'amélioration de la stabilité des particules nanohybrides Ogn-SiZ en solution aqueuse. De plus, une valeur négative relativement plus faible des particules Ogn-SiA synthétisées (-38,8 mV) implique une stabilité modérée en milieu aqueux en raison de la présence de groupements fonctionnels chargés positivement, tels que les groupements amines protonés ($-\text{NH}_3^+$), ainsi que la réduction des groupements fonctionnels à base d'oxygène de la surface des feuilles d'OGn. Cela est dû à une forte densité de griffage et à l'agglomération des particules de silicium. En outre, le résultat reflète le comportement de stabilité et la dispersion faible des particules Ogn-SiA en solution aqueuse. Cette investigation démontre que le potentiel zêta des particules Ogn-SiZ synthétisées est plus négatif que celui de l'OGn-SiA, ce qui illustre l'influence du processus de synthèse et de modification sur le comportement des suspensions colloïdales [209–211].

Le potentiel zêta des particules après l'hybridation était alors plus négatif que ceux des feuilletes d'OGn seules. Ceci est probablement dû à la formation de plusieurs groupements électronégatifs, ainsi que la formation de liaisons siloxanes ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) et silanols ($\text{Si}-\text{OH}$) à la surface des feuilles, ce qui indique la réussite du processus *in situ* de recouvrements de feuillets d'OGn par des nanoparticules de silicium.

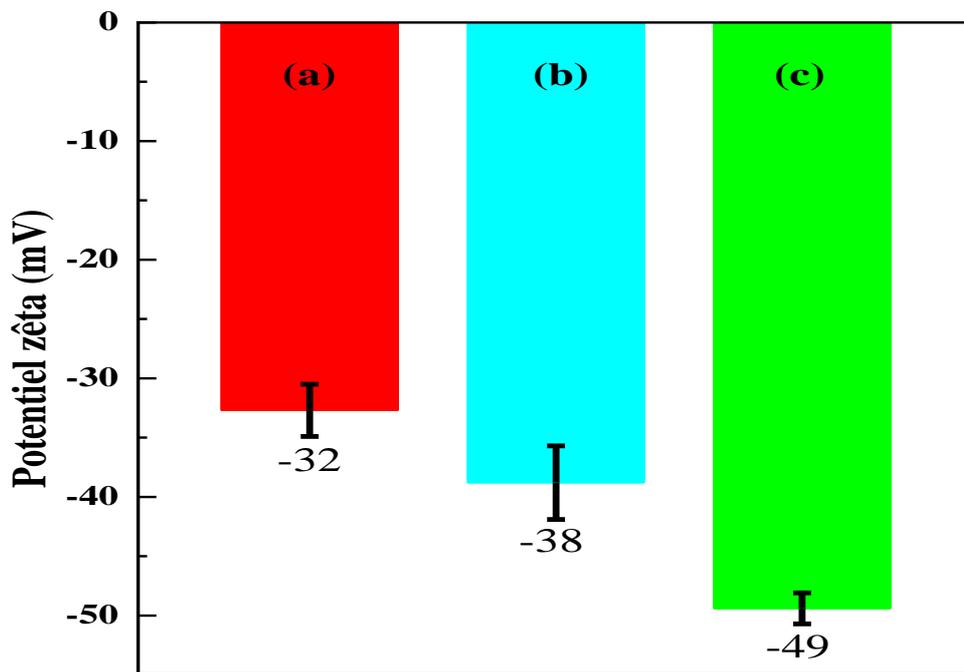
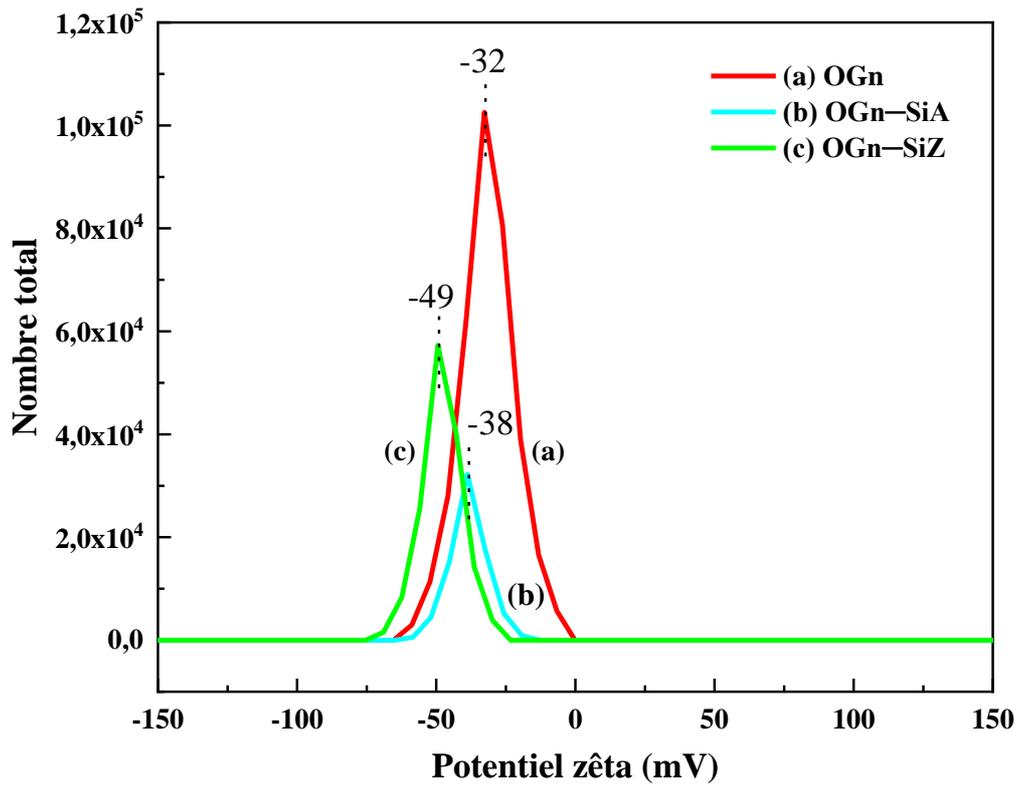


Figure IV.2.12. Mesures de potentiel zêta des particules (a) OGn, (b) OGn-SiA et (c) OGn-SiZ

CONCLUSION

En conclusion, nous avons réussi à synthétiser des nanofeuillets d'OGn recouverts par des nanoparticules de silicium via un processus sol-gel *in situ* en une seule étape. Ainsi, nous avons proposé une méthode simple et innovante pour exploiter les avantages potentiels des molécules de silane afin de décorer la surface des feuilles de l'OGn. Deux molécules de silane différentes (A-1100 et Z-6020) ont été étudiées et ont permis de déterminer leur impact sur les paramètres de synthèse et sur la fonctionnalisation des particules hybrides.

Les différentes techniques de caractérisation et de mesure employées ont permis d'étudier l'efficacité de ce nouveau processus de synthèse et de valider les caractéristiques attendues des particules synthétisées. Nous avons confirmé que la structure désordonnée, le dépôt des nanoparticules SiO₂ sur les nanofeuillets de l'OGn, la présence des liaisons covalentes et le greffage des molécules de silane ont bien été obtenus par cette procédure de synthèse chimique sol-gel en une seule étape. Les résultats obtenus sur les feuilles d'OGn ont montré qu'il y a un excellent degré d'oxydation de la poudre de graphite vierge et sans défauts structuraux après ce processus d'oxydation chimique via la méthode Hummers modifiée. Tous les résultats ont prouvé que la méthode de synthèse adoptée et l'utilisation du silane Z-6020 ont produit des particules nanohybrides OGN—SiZ plus homogènes grâce à la taille des particules déposées, à l'établissement de liaisons covalentes et à l'autocondensation qui conduisent à avoir des propriétés structurales, morphologiques, thermiques et physicochimiques plus élevées par rapport aux particules hybrides OGN—SiA synthétisées et à l'utilisation du silane A-1100.

Nous pensons que la stratégie de synthèse proposée est une approche alternative pour tirer d'une part les caractéristiques des matériaux bidimensionnels (2D) carbonés « OGN » et les propriétés des matériaux nanosphères « SiO₂ », mais aussi que c'est une technique appropriée pour une production à grande échelle et industrielle de ce type de matériau hybride. La synthèse de ce type de nanohybrides (OGN—SiZ) devrait être un excellent candidat pour développer des revêtements nanocomposites à base de polymères ayant des propriétés anticorrosion, barrière, mécanique, tribologique très élevées.

IV.3. Du matériau nanohybride aux systèmes nanocomposites époxy/oxyde de graphène— SiO₂

IV.3.1. Introduction

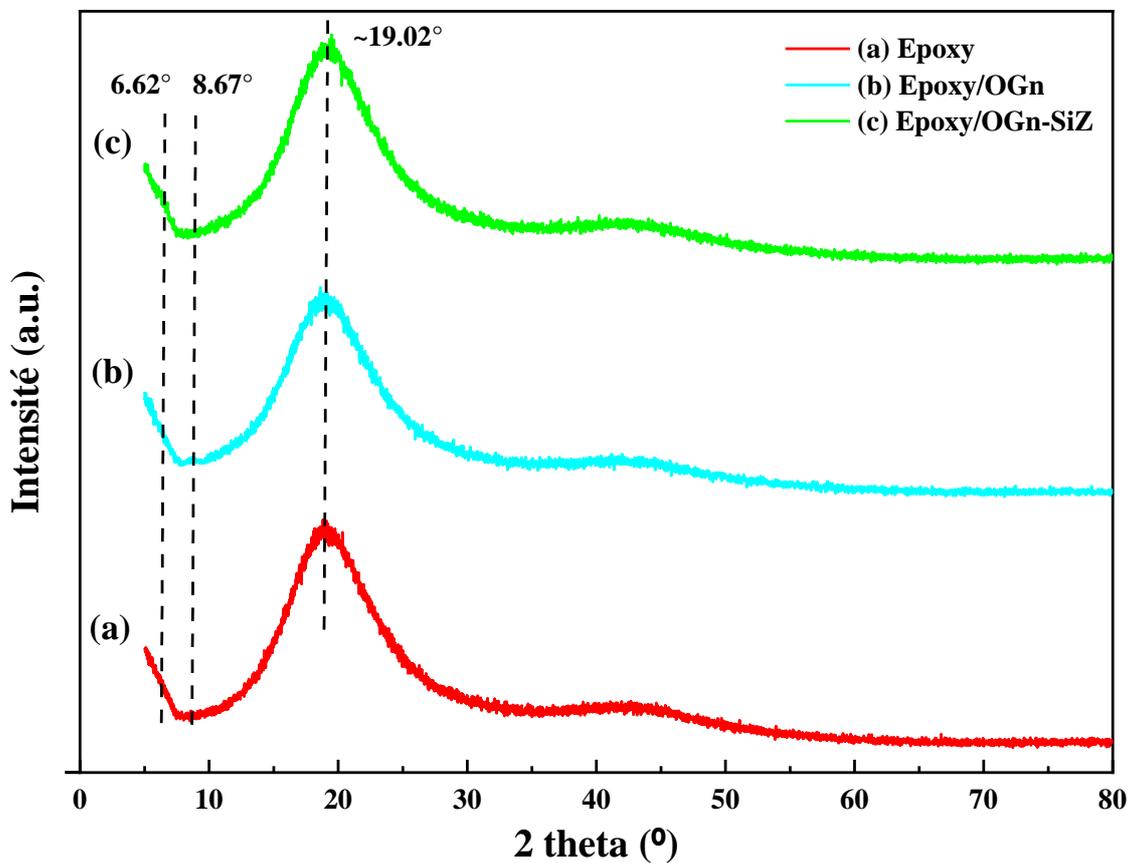
L'époxy est un polymère thermodurcissable largement utilisé dans des applications très variées en raison de ses propriétés mécaniques et de résistance thermique. Les composites époxy sont évidemment aussi largement utilisés dans les domaines de l'aérospatial, de l'automobile, de l'électronique, du bâtiment, des adhésifs et des revêtements, etc. Toutefois, nombre de ces applications nécessitent une résistance et des performances plus accrues, qui peuvent être obtenues en ajoutant des charges de renforcement hybrides organiques-inorganiques aux composites époxy [212].

Dans ce chapitre, nous examinons l'utilisation de l'oxyde de graphène fonctionnalisé et dopé par les nanoparticules de silicium dans les composites époxydes chargés. La plupart des études antérieures sur les composites graphène/polymère ont utilisé la fonctionnalisation covalente pour obtenir une charge d'oxyde de graphène (OGn) ou d'OGn réduit (OGnR). Pour surmonter les problèmes associés à la dispersion, à la stabilité et à la résistance thermique du graphène dans les composites, nous avons utilisé une technique d'hybridation simple et efficace pour disperser et renforcer les feuillets d'oxyde de graphène. Comme l'a démontré la partie précédente consacrée de façon spécifique au processus d'hybridation, ce matériau hybride élaboré permet d'obtenir des nanofeuillets d'oxyde de graphène bien dispersés et sans aucun processus de conversion chimique ni de défauts structuraux. Ces dispersions fournissent un moyen d'obtenir des nanocomposites époxy à base de charges et structures hybrides à haute performance.

IV.3.2. Analyses WAXS et SEM des composites

Le degré de dispersion des feuilles d'OGn et des hybrides Ogn—SiZ dans la matrice et le revêtement à base d'époxy a été étudié par des analyses WAXS et MEB (Figure IV.3.1 et Figure IV.3.2, respectivement). Les spectres WAXS de l'époxy, époxy/OGn et de l'époxy/OGn—SiZ (Figure IV.3.1) montrent un pic intense dans la gamme 2θ allant de 10 à 30° qui est attribué à la longueur des chaînes de la résine époxy durcies, révélant ainsi leurs propriétés amorphes [213]. Par conséquent, le modèle WAXS du revêtement composite époxy/OGn (Figure IV.3.1b) montre un faible pic de diffraction à $2\theta = 8,67^\circ$ qui est attribué à la réflexion des plans (002) de l'OGn. Ce pic n'existe que dans le revêtement composite

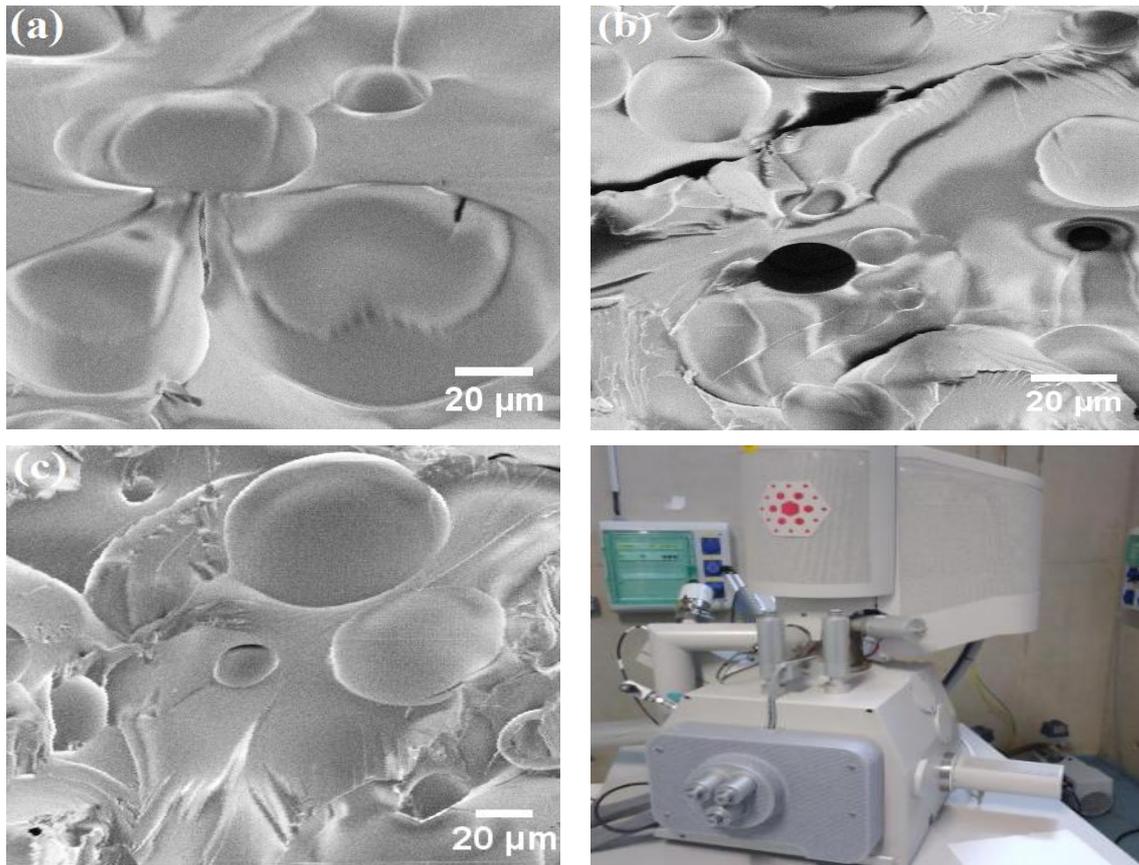
époxy/OGn, ce qui indique une mauvaise exfoliation de cette charge dans la matrice époxy. Nous pouvons voir à partir des modèles WAXS du revêtement composite époxy/OGn—SiZ (**Figure IV.3.1c**) que le pic de l'OGn s'est déplacé de $2\theta = 8,67^\circ$ à des angles inférieurs d'environ $2\theta = 6,62^\circ$ et que le pic de réflexion des rayons X lié aux plans (002) des feuilles d'OGn s'est considérablement rétréci. Cela signifie que les particules de silicium (SiO_2) ont recouvert les feuilles de l'OGn, ce qui empêche l'agrégation des feuilles et favorise leur dispersion, surtout dans la matrice. De plus, l'agent de couplage de type silane Z-6020 a amélioré les propriétés de dispersion des hybrides OGN—SiZ et les a rendus plus compatibles avec la matrice époxy. Selon la **Figure IV.3.1**, la dispersion, l'exfoliation et la compatibilité des feuilles d'OGn dans la matrice époxy se sont considérablement améliorées après la précipitation de SiO_2 sur la surface et la fonctionnalisation des feuillets d'OGn.



Figures IV.3.1. Spectres WAXS de (a) Epoxy, (b) Epoxy/OGn et (c) revêtement composite Epoxy/OGn—SiZ

Afin d'évaluer la qualité de dispersion des feuilles d'OGn et des hybrides OGN—SiZ dans la matrice polymère, la surface de fracture cryogénique des revêtements époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ a été examinée par le microscope électronique à balayage MEB

(Figure IV.3.2). La morphologie de la surface du revêtement époxy ne montre aucune présence de fissures, ni de distribution de phase, elle montre une surface lisse en raison de ses propriétés mécaniques fragiles et cassantes **(Figure IV.3.2a)**. Tandis que les surfaces des revêtements époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ examinées par le MEB **(Figure IV.3.2b-c)** ont montré une certaine rugosité. Ce phénomène est probablement attribuable à la présence de feuilles d’OGn et de OGN—SiZ hybrides dans la matrice époxy.



Figures IV.3.2. Images MEB de (a) Epoxy, (b) Epoxy/OGn et (c) Epoxy/OGn—SiZ composites

D’après les résultats des images MEB, les couches d’OGn présentent une faible exfoliation et les feuillets sont légèrement arrachés à la matrice, ce qui indique une faible interaction interfaciale entre l’OGn et la matrice époxy et la tendance des couches d’OGn à s’agglomérer.

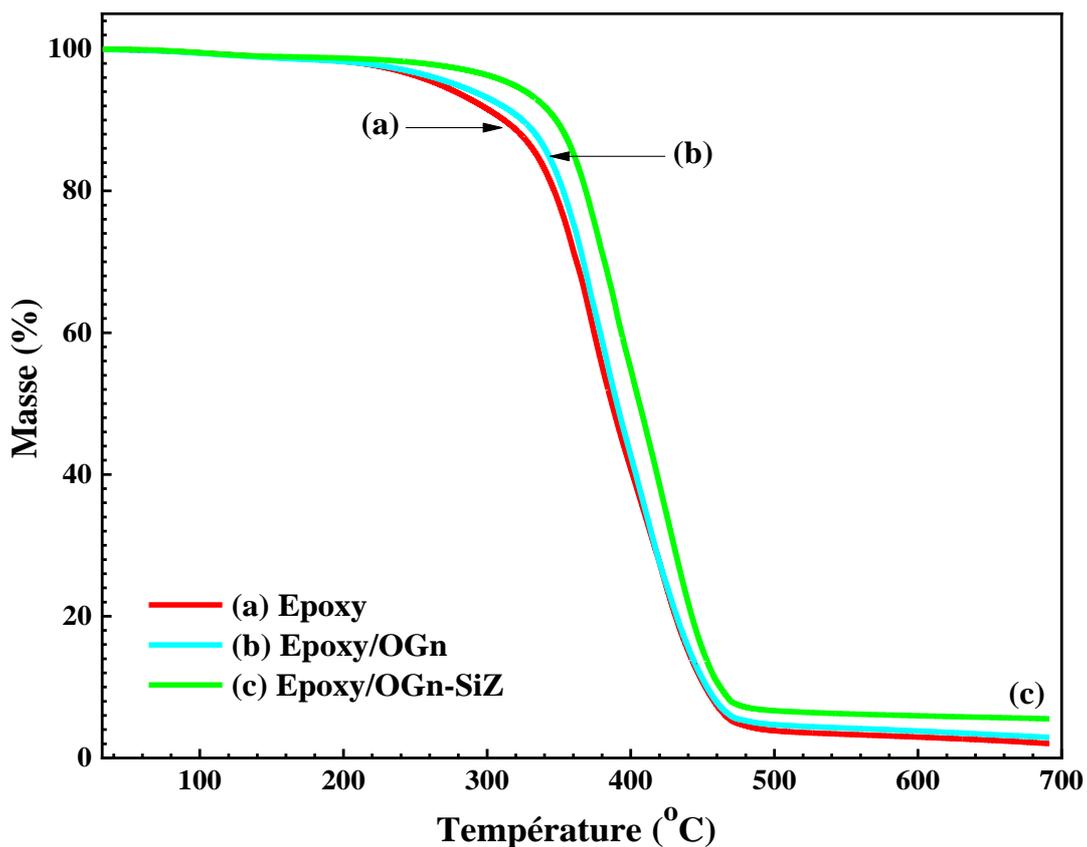
Dans le cas des composite époxy/OGn—SiZ, **(Figure IV.3.2c)**, les résultats montrent une dispersion homogène des hybrides (OGn—SiZ) dans la matrice époxy, qui est due aux couches fines des feuillets d’OGn—SiZ. Elle n’indique aucune tendance à s’agréger et une bonne affinité avec le polymère en présence des particules SiO₂ de l’agent de couplage Z-62020 sur la surface des feuillets. Les résultats montrent que les hybrides élaborés sont bien intégrés dans le

composite à base de résine époxy et que les chaînes de ce polymère sont agrégées sur les structures hybrides (2D), qui confirment la grande compatibilité entre les charges hybrides et la résine époxy.

La dispersion appropriée et les bonnes interactions interfaciales des charges dans les composites jouent un rôle important pour améliorer les propriétés barrières contre les agents corrosifs et pour renforcer la résistance à la corrosion des revêtements hybrides proposés et le comportement global des matériaux composites [214–216].

IV.3.3. Études de stabilité thermique des composites par analyse thermogravimétrique ATG/DTG

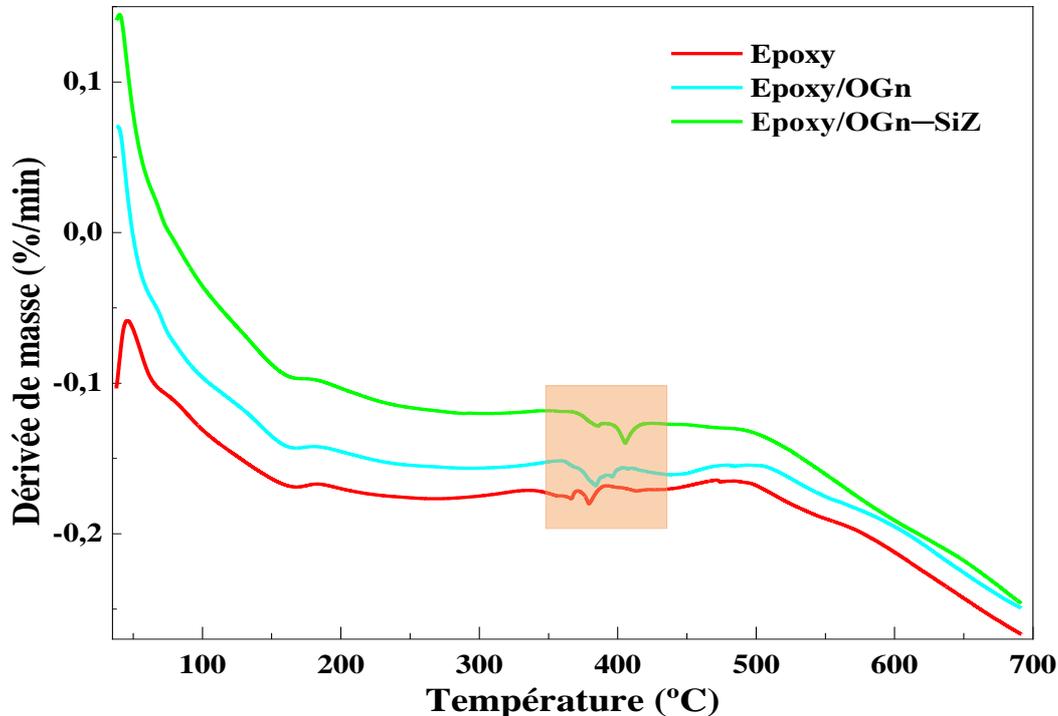
L'effet de l'ajout de nanofeuillets d'OGn et de nanohybrides Ogn—SiZ sur les propriétés thermiques des composites époxydes renforcés a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG/DTG), comme le montrent les **Figure IV.3.3** et **Figure IV.3.4**, respectivement.



Figures IV.3.3. Courbes ATG de (a) Epoxy, (b) Epoxy/OGn et (c) composite Epoxy/OGn—SiZ

La température de décomposition de l'époxy est proche de 385 °C. Cependant, pour les composites époxydes chargés d'OGn et OGN—SiZ, les valeurs de température de décomposition obtenues sont respectivement de 389 et 405 °C. Cette observation montre clairement l'augmentation de la stabilité thermique de la résine époxy par l'ajout de 0,1 % en masse des nanohybrides OGN—SiZ. Cette augmentation de la stabilité thermique des composites hybrides est attribuée à une meilleure répartition des feuilles d'OGN—SiZ dans la matrice époxy, à la formation de nanoparticules de SiO₂ sur les feuillets d'OGn et à des interactions interfaciales plus fortes entre la surface fonctionnalisée de l'OGn et la matrice époxy [217]. L'amélioration de la dispersion et les interactions interfaciales des feuilles hybrides entraînent une diminution de la mobilité des chaînes époxy autour des feuilles d'OGn [218].

Ces résultats indiquent que l'ajout de nanoparticules hybrides (OGN—SiZ) est avantageux pour améliorer la stabilité thermique. Cela peut être expliqué par la distribution uniforme et homogène, à une forte adhérence interfaciale entre les deux phases et à la bonne orientation des feuillets d'OGn fonctionnalisés et dopés par le silane Z-6020 et les nanoparticules de silicium, respectivement. Ce qui leur permet d'agir comme une barrière pour retarder la décomposition de la résine époxy [64,219].



Figures IV.3.4. Courbes DTG de (a) époxy, (b) époxy/OGn et (c) Composite époxy/OGn—SiZ

IV.3.4. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes de DSC sont obtenus au moyen d'un instrument TA Q200 sous flux d'azote. Pour mesurer les températures de transition vitreuse et les températures de réticulation, les composites ont été chauffés dans une étuve à 120 °C pendant 1 h, des échantillons réticulés de masses comprises entre 4-5 mg sont placés dans des capsules en aluminium et subissent le programme de chauffe-refroidissement suivant sur l'appareil de DSC :

- ✓ Une rampe de 30 °C à 300 à 10 min/°C.
- ✓ Un refroidissement jusqu'à 30 °C à 10 min/°C.

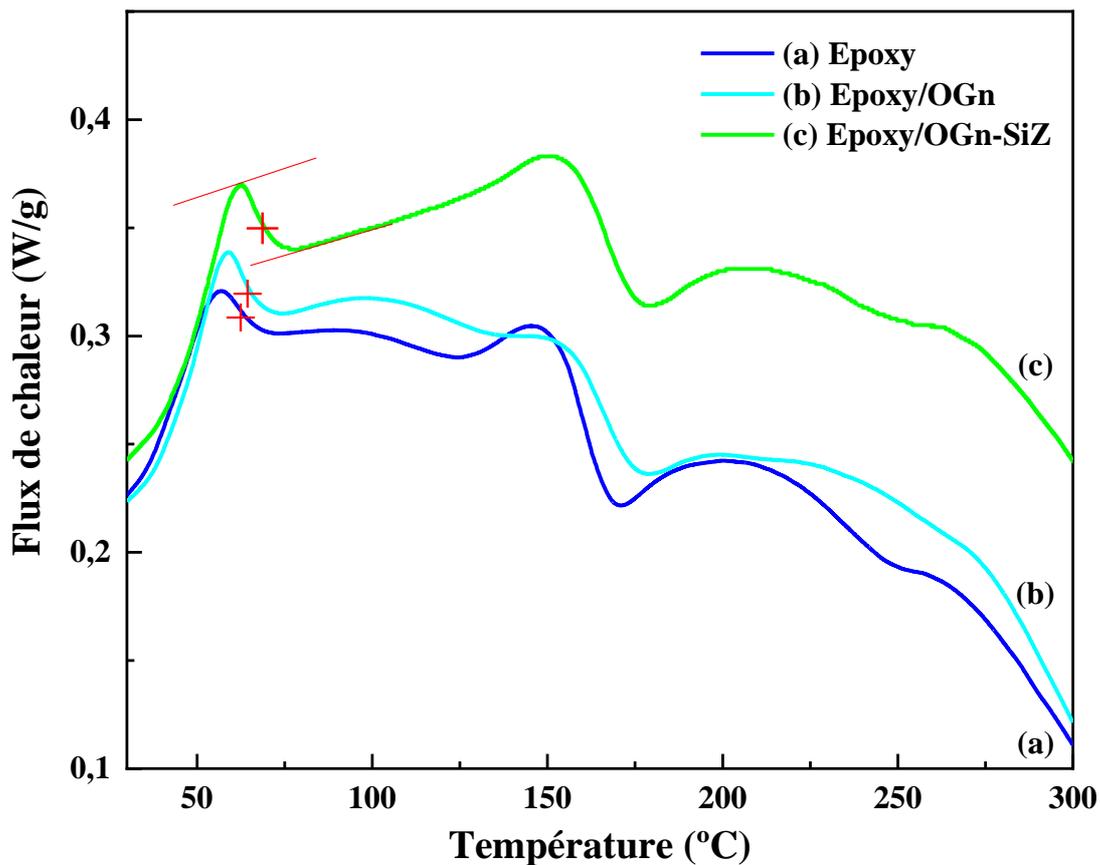


Cette technique est mieux adaptée pour analyser le comportement thermique des époxydes. Les mesures fournissent des informations sur la température de transition vitreuse (T_g), la température de début de la réaction de réticulation, la chaleur de durcissement et la température de fin du processus de réticulation. La valeur de la température de transition vitreuse (T_g) est mesurée lors de la première rampe après réticulation complète de la résine thermodurcissable.

L'étude de matériaux élaborés par DSC montre l'existence de deux types de températures conformément à ce que nous pouvions attendre de la nature thermodurcissable de notre matériau. Les thermogrammes DSC des systèmes composites analysés sont reportés dans la **Figure IV.3.5**. Toutes les courbes calorimétriques montrent le comportement typique des résines époxy, avec un premier pic endothermique caractéristique de la température de transition vitreuse, qui se manifeste par un soulagement de l'enthalpie acquise par le processus de vieillissement physique pendant le durcissement et/ou changement de la capacité thermique des matériaux [213]. Après l'intervalle de la température de transition vitreuse (T_g), nous pouvons observer un large pic exothermique à des températures plus élevées. Il est relatif à l'achèvement des réactions de réticulation, qui ne sont souvent pas terminées lorsque le durcissement est effectué à température ambiante [220]. Comme nous pouvons l'observer dans la **Figure IV.3.5**, la température de transition vitreuse mesurée pour le système hybride à base

d'époxy et d'OGn—SiZ ($T_g = 68,3 \text{ }^\circ\text{C}$) est plus élevée que celles mesurées sur le système époxy/OGn ($T_g = 64 \text{ }^\circ\text{C}$) et le système époxy pur ($T_g = 62,01 \text{ }^\circ\text{C}$), respectivement [221].

Ces résultats peuvent être interprétés par le fait que plus les interactions charge/polymère augmentent, plus l'homogénéisation des deux phases est importante et entraîne la dispersion de charges dans la phase thermodurcissable en augmentant de ce fait la température de transition vitreuse (T_g). En effet, les particules hybrides bidimensionnelles (OGn—SiZ) joueraient le rôle de charges rigides, augmentant ainsi la T_g de la résine époxyde.



Figures IV.3.5. Thermogramme DSC des composites (a) époxy, (b) époxy/OGn et (c) époxy/OGn—SiZ

IV.3.5. Essai de traction des composites

Afin d'étudier l'effet des feuilles d'OGn décorées par les nanoparticules de silicium SiO_2 sur les propriétés mécaniques, le module de Young (E), la *contrainte* à la traction (σ) et l'allongement à la rupture (ϵ) ont été étudiés pour évaluer la résistance et la ténacité de l'époxy pur et de ses nanocomposites. Les résultats du test de traction sont présentés dans la **Figure IV.3.6**. D'après les résultats, il a été constaté que l'OGn et l'OGn—SiZ avaient un effet de renforcement évident

sur la matrice époxy. Les valeurs du module de Young (E), la *contrainte* à la traction (σ) et l'allongement à la rupture (ε) de l'époxy pur, époxy/OGn et époxy/OGn–SiZ sont résumées dans le **Tableau IV.3.1** ci- dessous.

Tableau IV.3.1. Caractéristiques mécaniques (E , σ et ε) des composites élaborés

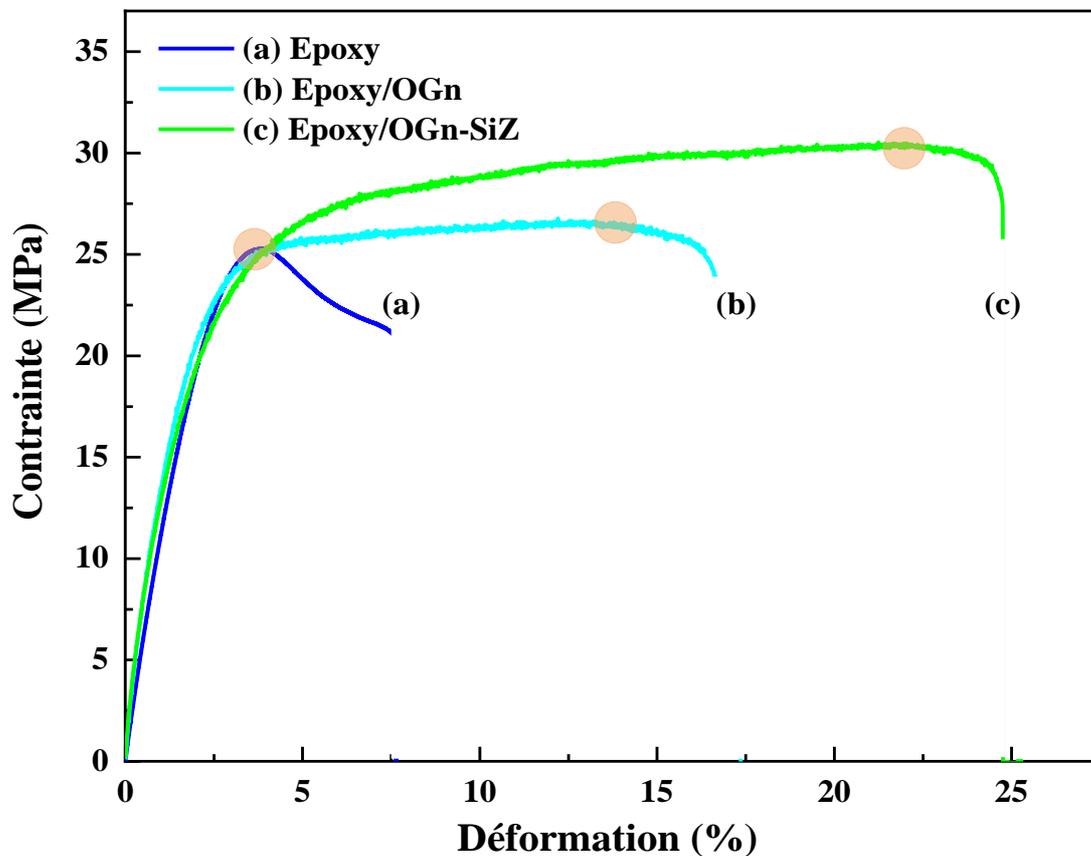
Echantillons	Époxy pur	Époxy/OGn	Époxy/OGn–SiZ
Module de Young (E , MPa)	9.06	9.68	10.66
<i>Contrainte</i> à la traction (σ , MPa)	25.3	26.5	30.4
Allongement à la rupture (ε , %)	7.6	17.2	24.7

Afin de comprendre l'effet des nanoparticules avant et après la modification sur le comportement mécanique des composites, nous avons comparé les composites chargés avec la même teneur de 0,1 % en masse de l'OGn et de l'OGn–SiZ. Par rapport à la matrice époxy pur, l'ajout de 0,1 % en masse de l'OGn–SiZ entraîne une forte augmentation de l'allongement à la rupture de 24,7 % et de la *contrainte* à la traction de 30,4 MPa. Ce résultat peut être attribué à la bonne dispersion de l'OGn–SiZ dans la matrice époxy et aux fortes interactions interfaciales entre les charges et la matrice. Après l'ajout d'OGn, la *contrainte* à la traction et l'allongement à la rupture des nanocomposites ont été améliorés aussi (17,2 % et 25,5 MPa), mais, moins que le nanocomposite hybride, ce qui est dû à l'agglomération des nanoparticules, par conséquent, aux faibles interactions interfaciales.

L'incorporation de 0,1 % en masse des charges hybrides permet d'améliorer considérablement la résistance à la traction, l'allongement à la rupture des composites époxydes. Les charges hybrides OGN–SiZ permettent d'améliorer simultanément la rigidité et la ténacité, en particulier les feuillets d'OGn dopés par les nanoparticules de silicium augmentent de manière plus significative la *contrainte* et l'allongement à la rupture. Par rapport aux 0,1 % en masse de l'OGn, le comportement mécanique des composites se traduit par une légère amélioration du module de Young. Les résultats montrent que l'effet de l'amélioration du comportement mécanique des composites hybrides est attribué à hybridation et à la fonctionnalisation de la surface des feuillets d'OGn, par les particules SiO₂ et par des molécules de silane Z-6020, respectivement [219].

L'augmentation des propriétés mécaniques illustre l'excellente interaction charge hybride/polymère, ce qui permet un transfert de charge efficace entre l'OGn–SiZ et l'époxy [222]. L'impact positif des nanofeuillets modifiés sur les propriétés de durcissement de l'époxy ainsi que sur la liaison chimique entre la surface modifiée des nanoparticules et la résine époxy

est probablement la raison de l'allongement plus important des échantillons époxy/OGn—SiZ. En d'autres termes, une bonne interaction entre les particules traitées et les chaînes de la résine époxy a permis d'améliorer la résistance et la cohésion interfaciale [223].



Figures IV.3.6. Courbes de traction de l'époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ

IV.3.6. Analyse de la microdureté

Dans cette étude, la dureté de la surface des composites a été évaluée par la méthode d'indentation, et les résultats ont été comparés. L'indentation interfaciale consiste à appliquer un pénétrateur Rockwell, Vickers ou un pénétrateur de balle de manière à provoquer une fissure à l'interface [224].

Dans l'essai de l'indentation, une force normale croissante est appliquée en utilisant un pénétrateur Vickers en diamant qui pénètre la surface très mince des composites ($125 \pm 5 \mu\text{m}$), et selon la profondeur de pénétration en fonction de la charge par unité de surface, la dureté est déterminée [34]. Comme le montre la **Figure IV.3.7**, la dureté des composites a été affectée par la présence de nanoparticules sur la surface, avec l'ajout de différentes nanoparticules. Il est évident que la microdureté augmente considérablement avec la présence des nanoparticules

hybrides. L'augmentation de la dureté peut également être attribuée à la limitation de la mobilité des chaînes macromoléculaires induites par les nanofeuillets hybrides dispersés dans la matrice époxy [35]. Par conséquent, le matériau hybride résiste mieux à la déformation causée par une charge [36]. La présence de nanoparticules de silicium SiO₂ dur sur les feuilles d'OGn, et celles-ci peuvent probablement migrer en partie vers la surface des composites (revêtements), ce qui a pu conduire à une augmentation des résultats de microdureté Vickers [225,226].

En outre, la superficie et le volume de la surface déformée varient fortement en fonction de la présence ou non de charges. Les nanoparticules hybrides (OGn–SiZ) bien dispersées ont tendance à pénétrer dans les cavités du matériau thermodurcissable et à agir comme des ponts avec la matrice interconnectée, ce qui entraîne une réduction du volume libre total et une augmentation de la densité de réticulation de l'époxy durci. Par conséquent, les composites hybrides (époxy/OGn–SiZ) ont réduit les mouvements des chaînes segmentaires, ce qui améliore la rigidité [227,228].

Bien que la profondeur de pénétration la plus faible ait été obtenue pour le composite époxy renforcé avec des nanocharges hybrides (OGn–SiZ), la profondeur de pénétration a été considérablement limitée lors des essais de l'indentation par la présence de nanoparticules dans la résine époxy. Ce résultat indique que la bonne compatibilité interfaciale Ogn–SiZ/matrice a été obtenue. La faible profondeur de pénétration obtenue est une indication de l'amélioration de la résistance aux rayures du matériau. L'augmentation de la microdureté observée dans le **Tableau IV.3.2** corrobore également ce résultat [187].

Tableau IV.3.2. Valeurs de la microdureté et de la profondeur de pénétration de l'indenteur Vickers sur les revêtements

Echantillons	Époxy pur	Époxy/OGn	Époxy/OGn–SiZ
Valeur de la microdureté HV (MPa)	17.3 ± 2.8	19.1 ± 1.5	24.5 ± 1.8
Profondeur de pénétration (µm)	87 ± 6	81 ± 3	63 ± 5

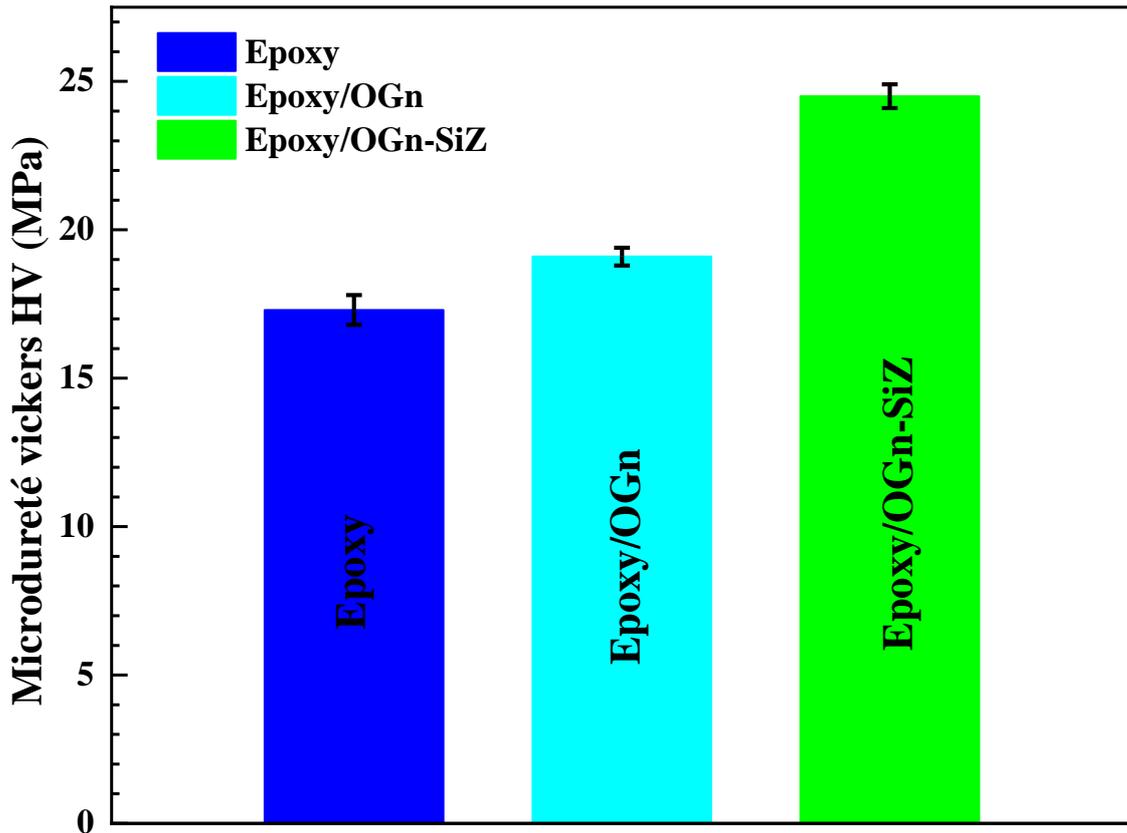


Figure IV.3.7. Variation de la micro-indentation des différentes compositions époxy, époxy/OGn et époxy/OGn-SiZ

CONCLUSION

De nos jours, l'utilisation des composites hybrides est en pleine expansion. En effet, leur propriété et leur résistance sont des atouts importants qui permettent de concurrencer les matériaux. De plus en plus, les industries du métal, de l'automobile, de l'aéronautique, du bâtiment, de l'électricité, des équipements industriels et autres affichent leur volonté de renforcer les structures métalliques par des revêtements hybrides à haute performance.

Ce travail de recherche consiste ainsi à développer un nouveau composite thermodurcissable en présence de charges hybrides lamellaires qui répond à un domaine d'application spécifique, visant ainsi à apporter des performances spécifiques sans pour autant changer notablement le comportement du système thermodurcissable (la réticulation, l'adhérence, etc).

Donc, la volonté générale est d'avoir des matériaux hybrides performants pouvant être utilisés dans des conditions sévères et ayant une durée de vie de plus en plus longue.

D'après les résultats obtenus lors de ces travaux, il est apparu clairement que l'introduction de nanohybrides OGN—SiZ dans la matrice époxyde améliore considérablement la résistance mécanique par rapport à l'époxy pur et époxy/OGN. Les performances de dispersion et de stabilité thermique des composites hybrides ont également été améliorées.

- ✓ L'ajout de nanoplaquettes d'OGN dopé pas les nanoparticules SiO₂ à la matrice époxy a entraîné une augmentation de la flexibilité et de la résistance à la traction, par rapport à la matrice époxyde et au composite époxy renforcé par l'OGN. Les résultats des essais de traction indiquent le comportement flexible des composites époxy/OGN-SiO₂, et ont montré que la partie élastique la plus grande se trouvait dans les composites renforcés avec des OGN-SiO₂.
- ✓ La microdureté et la résistance aux rayures des composites ont été améliorées par la présence de nanoparticules hybrides. En outre, la profondeur de pénétration de l'indenteur (essai Rockwell) a été diminuée avec l'ajout de nanoparticules hybrides. L'amélioration de la microdureté et de la résistance aux rayures du système hybride époxy/OGN—SiZ peut s'expliquer par l'effet synergique des charges dans la matrice époxy. Ceci est lié à la structure bidimensionnelle unique de l'OGN et de son interaction avec les particules SiO₂ fonctionnalisées.
- ✓ La stabilité thermique est également améliorée en raison des interactions entre les deux systèmes organiques et inorganiques, mais, en général, les propriétés thermiques des composites n'ont pas changé de manière significative, ce qui est peut-être dû à la faible fraction de charge incorporée (0,1 % en masse).
- ✓ Par conséquent, si une interaction interfaciale avec la matrice polymère est obtenue, l'ajout de nanoparticules hybrides (OGN—SiZ) à la résine époxy peut être une méthode efficace pour améliorer les propriétés mécaniques des composites. Il a été révélé dans les résultats que les composites époxydes renforcés avec des hybrides OGN—SiZ ont une légère élasticité, une meilleure dureté et une meilleure résistance aux rayures.

Enfin, il est envisagé que les composites élaborés peuvent être utilisés dans des applications exposées à de tels défis mécaniques.

IV.4. De l'état initial à la dégradation des revêtements hybrides sur des substrats en acier doux

IV.4.1. Introduction

L'objectif principal de cette étude est de concevoir et d'élaborer une interface à liaison covalente pour les composites époxy/OGn—SiZ, ainsi que d'étudier leurs mécanismes de renforcement, la performance de barrière, la résistance à la corrosion de ces revêtements et le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces revêtues. Nous avons utilisé une méthode simple *in situ* en une étape (la méthode est détaillée dans la section III.5). Pour décorer la surface des nanofeuillets d'OGn par les nanoparticules de silicium SiO₂, nous avons utilisé deux types de silanes, à savoir : le TEOS et le Z-6020. En outre, les feuilles d'OGn préparées et les hybrides OGN—SiZ ont été incorporés dans le revêtement époxy et leurs influences sur le comportement de protection contre la corrosion des revêtements ont été examinées et comparées dans cette étude au moyen : de la résistance à la polarisation, de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et par le test de la délamination cathodique dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse. Ce travail porte aussi sur la caractérisation mécanique des revêtements déposés sur les substrats en acier doux (StW24). L'objectif était de mettre au point le procédé d'élaboration et d'étudier les propriétés d'adhérence et le comportement tribologique des revêtements.

Ce quatrième et dernier chapitre s'articule autour des revêtements hybrides organique-inorganique liés chimiquement. Ce chapitre présente l'étude des propriétés électrochimiques et spectroscopiques ainsi que les propriétés tribologiques par essais pion-disque et le scratch test. Nous mettons en évidence dans cette partie des corrélations entre microstructure, morphologie, usure, frottement adhérence et mécanismes de déformation. Enfin, nous apporterons un aperçu sur le développement et l'application de ces revêtements dans le domaine anti-corrosion et le domaine de la tribologie.

IV.4.2. Vers le développement d'une nouvelle génération de revêtements de protection anticorrosion

La dégradation des surfaces métalliques ou la corrosion est devenue un problème industriel majeur, très nocif pour l'Homme et constituant une grande menace pour la société [229,230]. La corrosion des métaux est un phénomène par lequel un métal se corrode par des réactions de transfert de charge dans un environnement agressif ou salin, et provoque une détérioration de

la surface du métal [231–233]. Cependant, il est regrettable que la corrosion ne puisse pas être totalement empêchée, mais qu'elle soit seulement minimisée et retardée [231,234]. Par conséquent, diverses stratégies ont été développées pour contrôler le phénomène de corrosion. Des techniques telles que l'utilisation de la protection électrochimique cathodique, le traitement de surface, les inhibiteurs de corrosion verts et des revêtements protecteurs ont été appliquées pour retarder le processus de dégradation des métaux [235–238]. En particulier, les revêtements organiques, y compris les revêtements époxy, ont été largement utilisés pour prévenir la corrosion des structures métalliques dans l'industrie moderne. Parmi les caractéristiques remarquables de ce type de revêtements, nous pouvons citer une densité de réticulation élevée, une bonne stabilité dimensionnelle, une excellente adhérence sur divers substrats métalliques, une résistance mécanique élevée, une excellente résistance électrique, une grande stabilité chimique et thermique et un faible coût. Toutefois, la protection contre la corrosion au moyen de ces composés organiques purs présente encore certains inconvénients, tels qu'une faible flexibilité et une faible résistance aux chocs, la création de micropores lors du processus de fabrication des revêtements, donc une perméabilité des agents corrosifs, c'est-à-dire l'oxygène, l'eau et les ions chlorure, à l'interface revêtement/métal. L'adhérence polymère/métal est alors très clairement affectée et le substrat revêtu se détériore [185,239–242].

Ces problématiques ont fait l'objet de plusieurs recherches scientifiques. Certains chercheurs ont essayé de développer de nouveaux matériaux de base appropriés, d'autres se sont intéressés à des traitements de surface pour l'acier. Cependant, la déposition d'une couche de résine thermodurcissable à la surface de la pièce métallique reste la solution la plus adéquate. Ces couches ont pour rôle d'augmenter la durée de vie des surfaces métalliques soumises à des conditions sévères d'usure, d'oxydation et de corrosion. Elles permettent aussi d'accélérer les cadences de production. Les surfaces revêtues doivent présenter des propriétés excellentes par rapport aux surfaces non revêtues. En effet, souvent, ces revêtements présentent des duretés et une résistance bien supérieures [243–245].

IV.4.2.1. Mesure de l'angle de contact

Afin d'étudier l'effet des nanoparticules hybrides (OGn et OGN–SiZ) sur la capacité de mouillage des revêtements élaborés. L'angle de contact avec l'eau a été mesuré sur les surfaces revêtues pour déterminer leurs comportements hydrophobes ou hydrophiles. Les valeurs de l'angle de contact de différents échantillons sont indiquées dans la **Figure IV.4.1**. Les résultats

ont révélé que l'ajout de l'hybride OGN—SiZ a considérablement augmenté les angles de contact avec l'eau de 52,1 à 62,8° du revêtement composite. En revanche, la présence de feuillets d'OGN seuls dans les revêtements époxy (époxy/OGN) a diminué l'angle de contact à 48,2°. Cela pourrait être attribué à l'existence de groupes résiduels contenant de l'oxygène sur les structures de l'OGN, donc sur la surface du revêtement. Les revêtements nanocomposites époxy/OGN présentent alors des propriétés hydrophiles. D'autre part, la composition chimique et/ou la rugosité de la surface peuvent affecter la capacité de mouillage d'une surface revêtue [62,220]. Cependant, l'ajout de 0,1 % en masse de nanocharges OGN—SiZ a permis d'obtenir des nanocomposites moins hydrophiles. Nous pouvons clairement observer que la valeur d'angle de contact la plus élevée a été obtenue après l'ajout de nanohybrides OGN—SiZ à la matrice époxy. Ce résultat indique que la composition chimique de la surface ainsi que sa rugosité ont changé et que la pénétration capillaire de l'eau (porosité) a été affectée [217]. Cela pourrait s'expliquer par le comportement hydrophile faible et l'effet barrière des nanocharges hybrides dans la matrice époxy, qui entraînent une diminution de la pénétration des électrolytes corrosifs dans la surface revêtue et améliorent considérablement la protection du revêtement contre la corrosion.

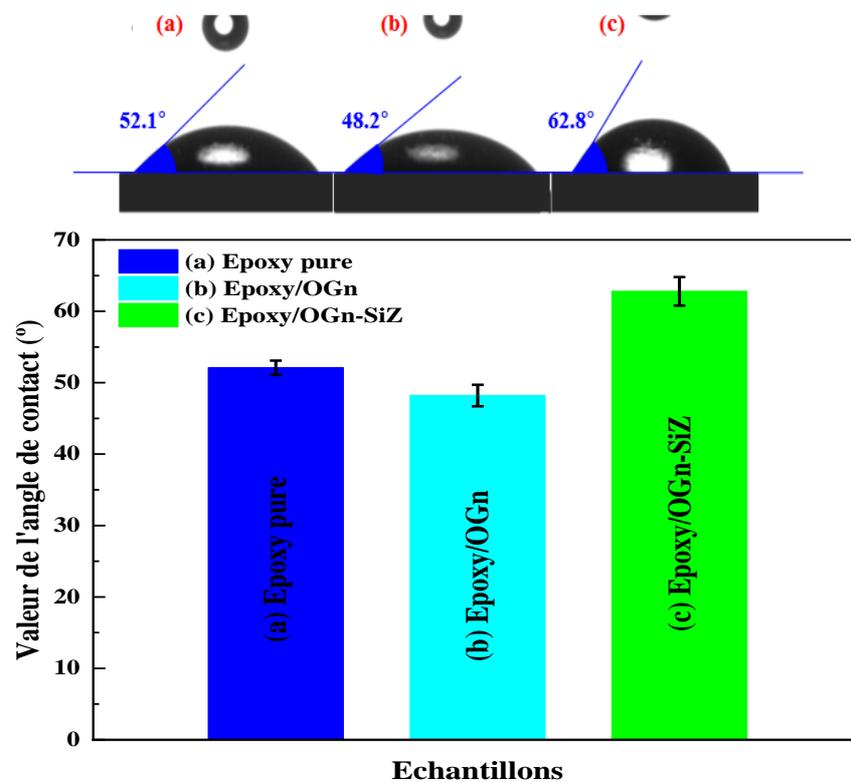


Figure IV.4.1. Images de angle de contact d'une gouttelette d'eau sur les surfaces revêtues (a) matrice époxy pur, (b) époxy/OGN et (c) époxy/OGN—SiZ

IV.4.2.2. Inhibiteurs de corrosion et performances électrochimiques des revêtements époxy

Pour étudier le comportement à la corrosion, les propriétés de barrière, la diffusion de l'électrolyte et la délamination des différents systèmes de revêtements préparés sur des substrats en acier doux dans une solution électrolytique de NaCl à 3,5 % en masse à différentes durées d'immersion (1, 7 et 14 jours), une série de mesures électrochimiques de résistance à la corrosion (impédance électrochimique et polarisation potentiodynamique) ont été effectuées.

✓ (a) spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La technique SIE est utilisée pour étudier la performance d'inhibition de couches élaborées sur les substrats en acier doux contre la diffusion des électrolytes et évaluer l'effet des feuilles d'OGn et des hybrides Ogn—SiZ et ainsi évaluer les propriétés électrochimiques, la résistance ionique et la performance de protection contre la corrosion. Les analyses SIE ont été réalisées après différents temps d'immersion (1, 7 et 14 jours) des aciers revêtus dans une solution de NaCl à potentiel de circuit ouvert (PCO).

La **Figure IV.4.2** montre la variation du potentiel de circuit ouvert (PCO) pendant le temps d'immersion des substrats dans un électrolyte corrosif. Nous pouvons clairement observer que les valeurs du PCO du revêtement composite époxy/OGn—SiZ sont nettement plus élevées pendant toute la durée d'immersion (1, 7 et 14 jours) que celles du revêtement époxy/OGn et du revêtement époxy pur, respectivement, ce qui indique le rôle de barrière efficace des charges lamellaires Ogn—SiZ dans le revêtement époxy afin d'améliorer les performances de protection contre la corrosion. Selon la **Figure IV.4.2**, les valeurs PCO de trois types de revêtements diminuent continuellement avec l'augmentation du temps d'immersion, qui est lié à la diffusion continue de l'électrolyte (NaCl à 3,5 % en masse) à l'interface revêtement/métal.

Les diagrammes de Nyquist (impédance imaginaire vs impédance réelle), de Bode ($\log |Z|$ vs \log fréquence) et l'angle de phase de différents échantillons à différents temps d'immersion sont représentés respectivement sur les **Figures IV.4.3-5**. La valeur Z des diagrammes de Bode à basse fréquence ($|Z|_{0,01}$ Hz) mesure la résistance à la corrosion des revêtements époxy, une valeur élevée Z à basse fréquence indique une augmentation de la protection contre la corrosion du substrat métallique revêtu [218].

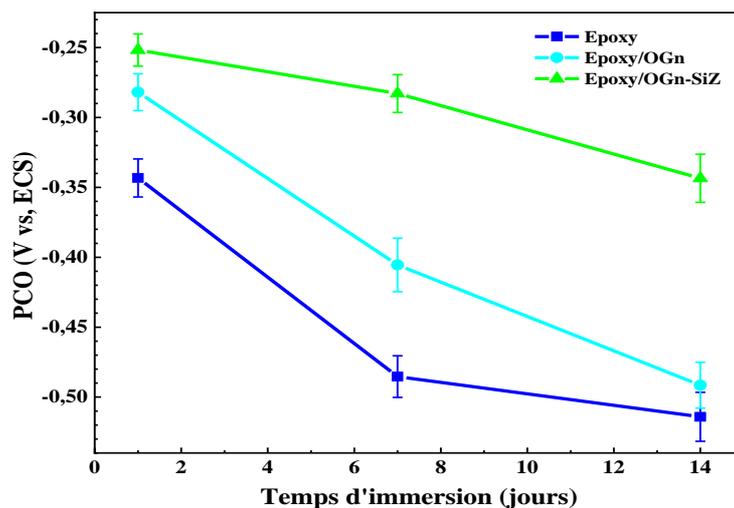


Figure IV.4.2. Valeurs du potentiel de circuit ouvert (OCP) pour les échantillons époxy pur, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ après immersion pendant 1, 7 et 14 jours dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse

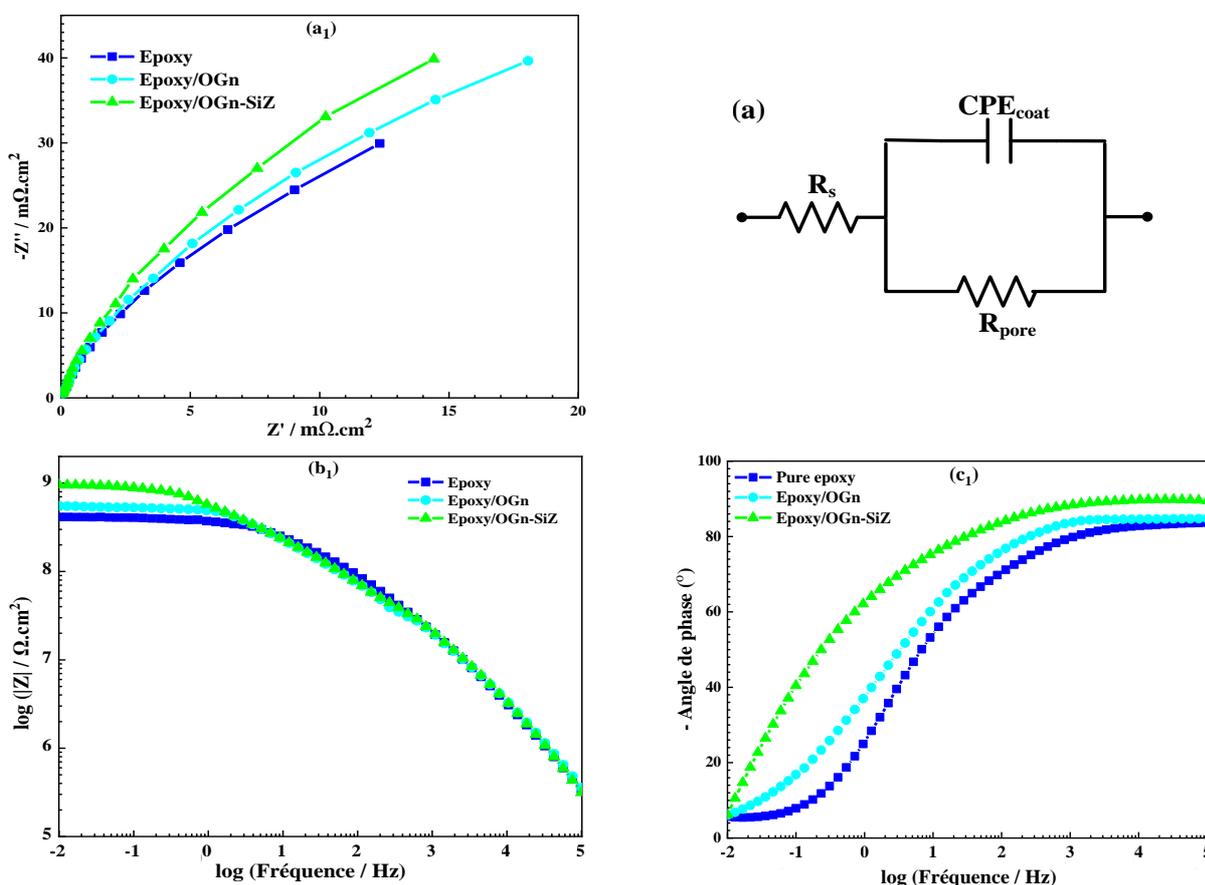


Figure IV.4.3. Diagrammes de Nyquist (a1), de Bode (b1) et diagrammes de phase (c1) obtenus à partir de l'analyse SIE des revêtements composites ; époxy pur, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse. (a)

Circuit équivalent des différents échantillons

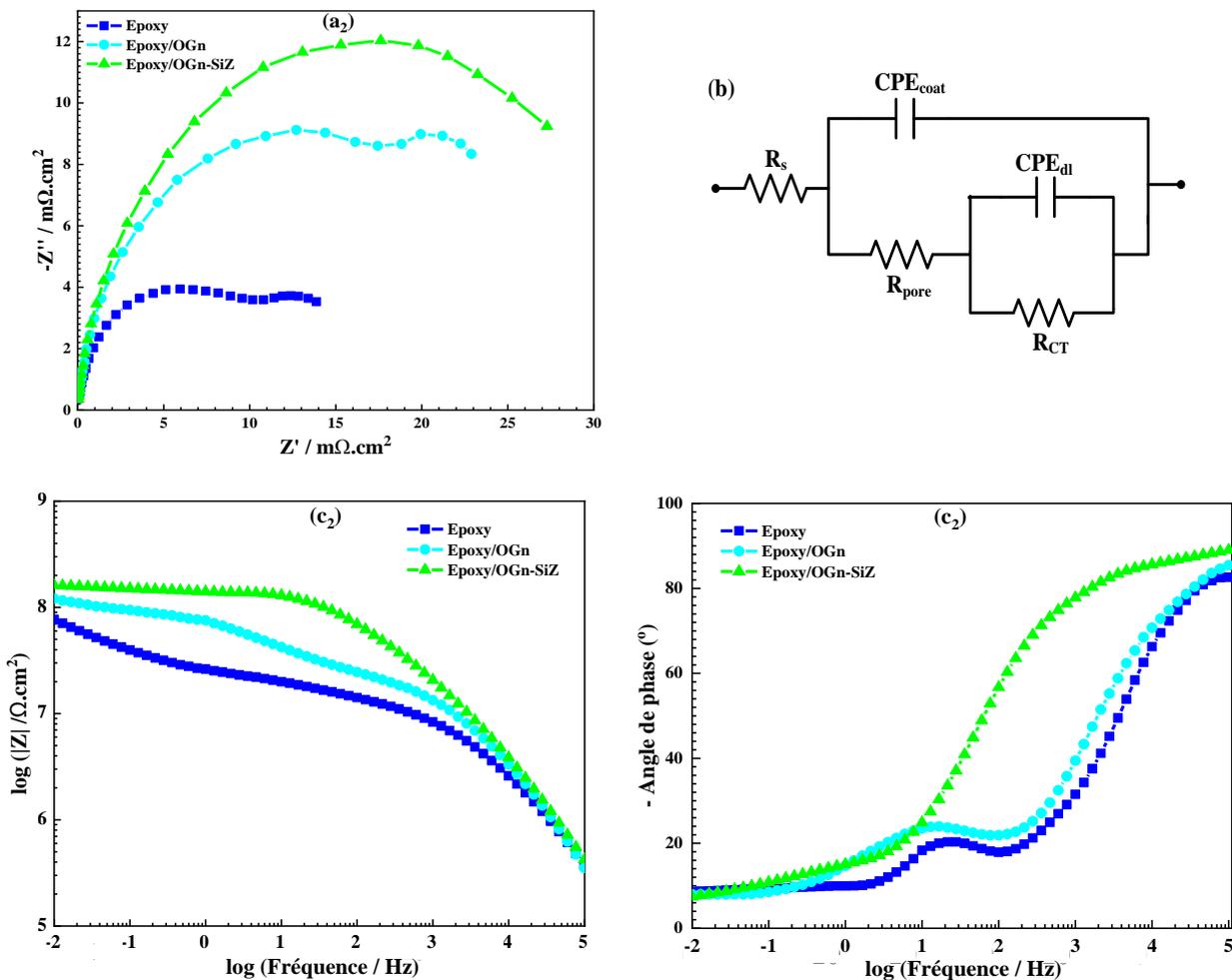
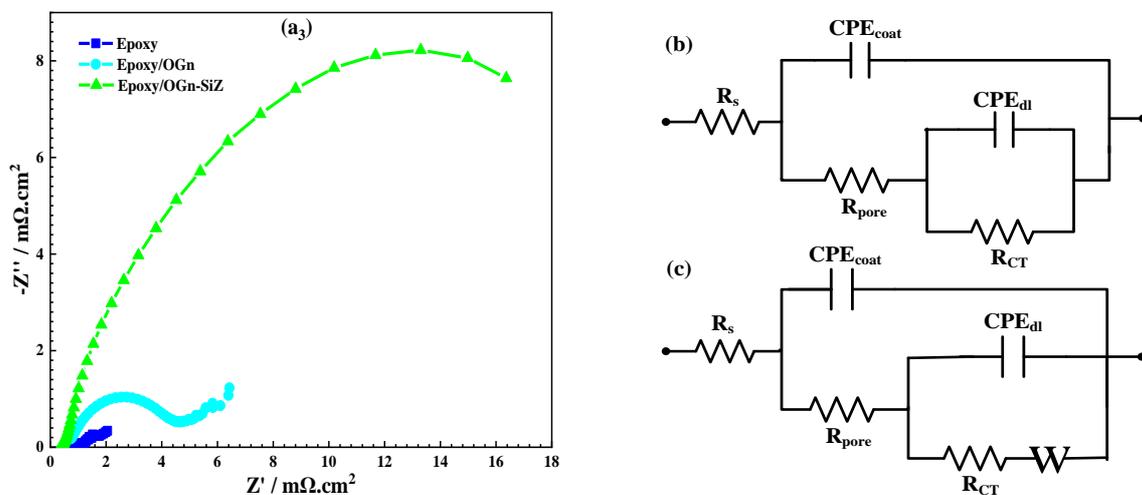


Figure IV.4.4. Diagrammes de Nyquist (a2), de Bode (b2) et diagrammes de phase (c2) obtenus à partir de l'analyse SIE des revêtements composites ; époxy pur, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ après 7 jours d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse. (b) Circuit équivalent des différents échantillons



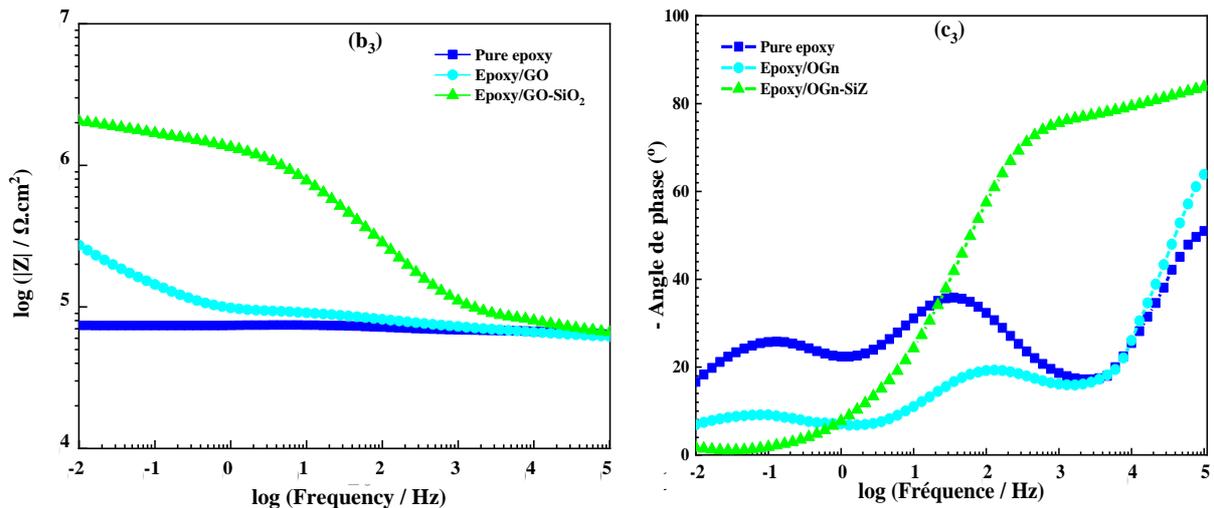


Figure IV.4.5. Diagrammes de Nyquist (a3), de Bode (b3) et diagrammes de phase (c3) obtenus à partir de l'analyse SIE des revêtements composites ; époxy pur, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ après 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse.

(b, c) Circuit équivalent des différents échantillons

Nous pouvons observer sur les **Figures IV.4.3-5.** que les modules Z du revêtement hybride époxy/OGn—SiZ à basse fréquence ($|Z|_{0,01}$ Hz) atteignent une valeur plus élevée que ceux du composite époxy/OGn et de la matrice époxy pur, respectivement. Ceci durant toute la période d'immersion, ce qui révèle que les feuilles d'OGn modifiées avec des nanoparticules de SiO_2 et fonctionnalisées avec les molécules de silane Z-6020 constituent une approche prometteuse pour améliorer la résistance à la corrosion des revêtements polymères. La valeur de $|Z|_{0,01}$ Hz pour le revêtement époxy/OGn—SiZ diminue légèrement avec l'augmentation du temps d'immersion. Les résultats confirment que les hybrides élaborés OGN—SiZ agissent comme une barrière solide et allongent le chemin de diffusion des agents corrosifs à l'interface revêtement/métal, ce qui peut entraver la réaction de corrosion sur la surface métallique revêtue. Dans le cas du revêtement époxy contenant 0,1 % en masse de feuilles d'OGn, les valeurs de $|Z|_{0,01}$ Hz montrent une tendance graduelle à diminuer en augmentant le temps d'immersion, ce qui est très probablement dû à la diffusion continue de l'électrolyte à travers le revêtement. Une diminution soudaine et intense de la valeur de $|Z|_{0,01}$ Hz est observée dans la **Figure IV.4.4** pour l'échantillon époxy pur après 7 jours de temps d'immersion, ce qui indique une faible résistance à la corrosion et une forte absorption des molécules d'eau et des ions corrosifs, ce qui conduit par la suite à la délamination du revêtement anticorrosion. La variation de la valeur de $|Z|_{0,01}$ Hz de différents échantillons pendant l'immersion dans un électrolyte corrosif est illustrée dans la **Figure IV.4.6.**

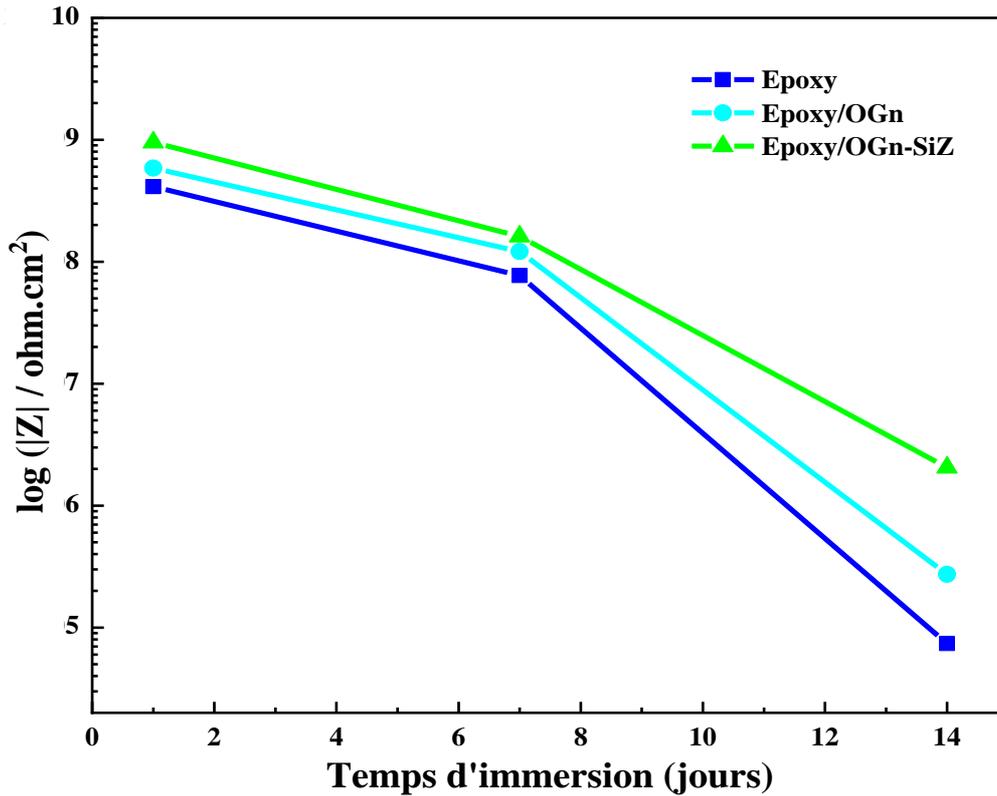


Figure IV.4.6. Variation de la valeur de $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ pour les substrats époxy pur, d'époxy/OGn et époxy/OGn-SiZ pendant l'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse.

Les diagrammes d'angle de phase enregistrés sont aussi un autre paramètre très important pour évaluer la résistance à la corrosion des revêtements. L'angle de phase dans la région à haute fréquence (10^4 - 10^5 Hz) du revêtement époxy pur diminue de manière significative de -83° à -50° après une durée d'immersion de 14 jours (**Figure IV.4.5**). Cela entraîne une délamination et une perte d'adhérence qui se sont produites à l'interface métal/revêtement époxy pur. Cependant, les angles de phase du revêtement époxy/OGn-SiZ sont d'environ -90° pendant toute la durée d'immersion, ce qui indique qu'une meilleure protection contre la corrosion est obtenue et une bonne adhérence interfaciale des revêtements composites hybrides avec les substrats métalliques.

Le diagramme de Bode peut être divisé en deux régions : une région résistive (RR_{bf}) à basse fréquence et une région capacitive (RC_{hf}) à haute fréquence. En outre, l'indice d'endommagement (I_{end}) du revêtement est calculé selon l'équation IV.4.1 suivante [246] :

$$I_{end} = \left(\frac{RR_{bf}}{RC_{hf}} \right) * 100 \quad \text{IV.4.1}$$

L'indice d'endommagement des revêtements préparés après 1 -7- 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl est présenté dans la **Figure IV.4.7**. Comme l'illustre cette figure, l'indice d'endommagement du revêtement époxy pur est considérablement plus élevé que celui du composite époxy/OGn et de l'époxy/OGn-SiZ après 1 jour d'immersion. En outre, l'indice d'endommagement des revêtements époxy contenant des charges hybrides OGN-SiZ est beaucoup plus faible que celui des revêtements époxy/OGn et des revêtements époxy pur après 14 jours de temps d'immersion, ce qui indique une protection relativement élevée contre la corrosion et leur bonne propriété de barrière contre la diffusion d'électrolytes corrosifs.

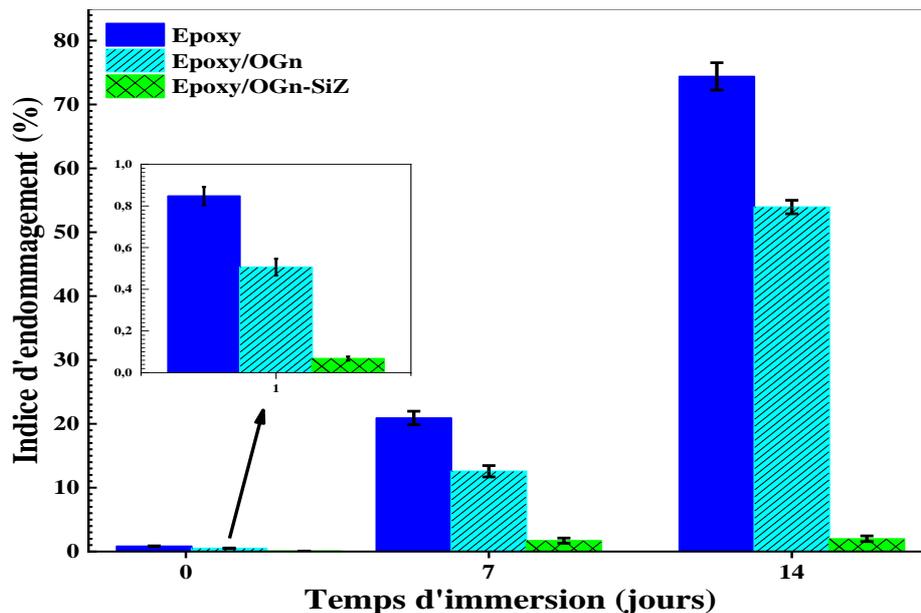


Figure IV.4.7. Valeurs de l'indice d'endommagement du revêtement pour les différents systèmes de revêtement après 1, 7 et 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse

Le comportement de l'impédance électrochimique des échantillons revêtus a été modélisé par des circuits électriques équivalents. Dans ces circuits, R est la résistance de l'électrolyte ; R_{pore} et CPE_{coat} représentent la résistance des pores et l'élément à phase constante, respectivement ; tandis que RCT représente la résistance de transfert de charge et CPE_{dl} représente l'élément à phase constante de la double couche. En outre, l'impédance de Warburg W décrit l'impédance de diffusion [247].

Par ailleurs, un seul pic est visible sur les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'échantillon contenant 0,1 % en masse des hybrides de l'OGN-SiZ après 14 jours, ce qui indique qu'il n'y a qu'une seule constante de temps, alors que deux constantes de temps sont apparues dans les

deux autres revêtements époxy et époxy/OGn (**Figure IV.4.5**). Les constantes de temps sont visibles dans les spectres EIS soit sous forme de demi-cercles dans les diagrammes de Nyquist ou bien soit des pics négatifs dans les diagrammes de Bode ou sous forme de transitions dans les diagrammes de phase de Bode **[248]**.

Enfin, les résultats de l'EIS indiquent que la décoration des feuilles d'OGn avec des nanoparticules de silicium (SiO₂) et le greffage de l'agent de couplage silane Z-6020 sur les hybrides OGn-SiO₂ est un moyen approprié pour améliorer les propriétés barrières et les potentialités de ces revêtements en tant que matériaux résistants à la corrosion dans les systèmes à base d'une matrice thermodurcissable.

✓ (b) Mesures de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de différents échantillons ont été réalisées après 7 jours de tests de corrosion et immédiatement après les analyses de SIE. Selon la **Figure IV.4.8**, les courbes de polarisation montrent également une région de Tafel linéaire évidente dans les zones anodique et cathodique. Les valeurs des différents paramètres électrochimiques obtenues à partir des courbes de polarisation, y compris le potentiel de corrosion (**E_{corr}**), la densité de courant de corrosion (**I_{corr}**), les pentes anodiques (**β_A**) et cathodiques (**β_C**) sont représentées dans le **Tableau IV.4.1**. De plus, les valeurs de résistance à la polarisation (**R_p**) sont évaluées et calculées à partir des courbes de Tafel, et selon **l'équation IV.4.2** de Stearn-Geary :

$$R_p = \frac{\beta_A * \beta_C}{2.303 * (\beta_A + \beta_C) * I_{corr}} \quad \text{IV.4.2}$$

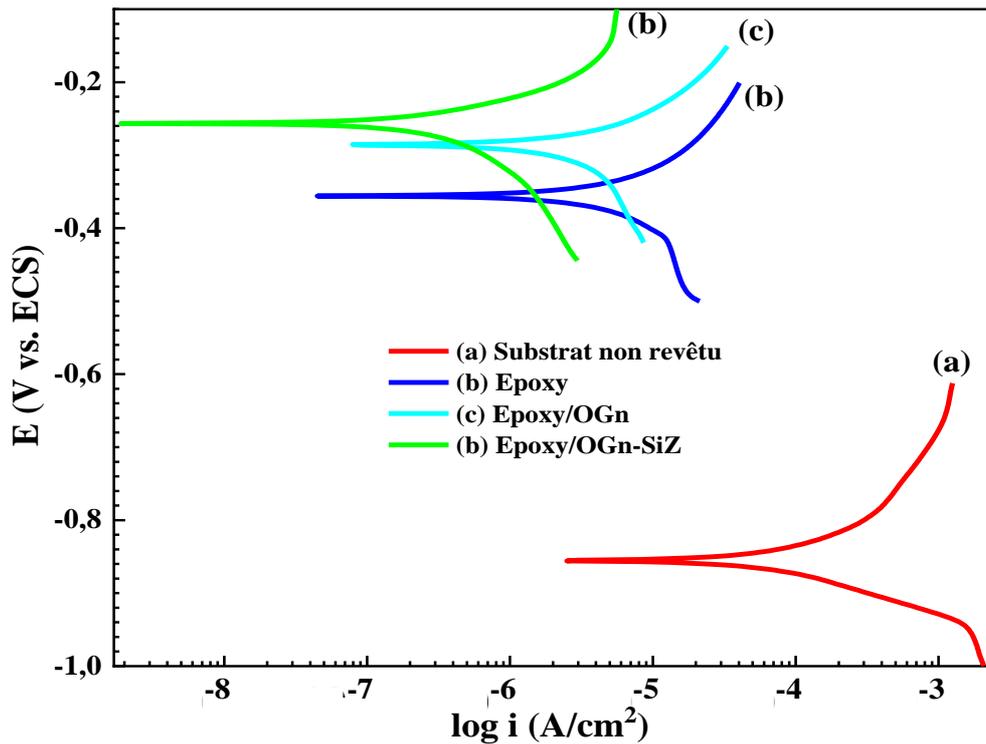


Figure IV.4.8. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier non revêtu, des revêtements époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl

Tableau IV.4.1. Paramètres de polarisation pour les échantillons d'acier nu, époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ immergés dans une solution de NaCl à 3,5 % en masse

Échantillons	E_{CORR} (V vs. ECS)	I_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	β_A (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p ($K\Omega.cm^2$)	T_{CORR} (mm/an)	P_{EF} %
Substrat StW24	-0.857	66.59	0.314	0.117	0.55	1.033	—
Epoxy	-0.355	10.052	0.241	0.604	7.44	0.0389	0.86
époxy/OGn	-0.285	3.657	0.109	0.375	10.02	0.0142	17.21
époxy/OGn—SiZ	-0.256	0.728	0.112	0.307	48.94	0.0028	87.98

De plus, le taux de corrosion (T_{CORR} en mm/an) et l'efficacité de la protection (P_{EF} %, Protection Efficiency) ont été estimés en utilisant les **équations IV.4.3** et **IV.4.4** suivantes, respectivement [249,250].

$$T_{CORR} = 3.27 * 10^{-3} * \frac{I_{corr}}{\rho} * M_{EQ} \quad IV.4.3$$

Où ρ est la densité de l'acier doux ($7,86 \text{ g/cm}^3$) et M_{EQ} est son poids équivalent ($27,93 \text{ g}$).

$$P_{EF} = \left[\frac{R_P (\text{revêtu})}{R_P (\text{non revêtu})} - 1 \right] * 100 \% \quad \text{IV.4.4}$$

Globalement, le revêtement qui présente le potentiel de corrosion le plus élevé (E_{CORR}), la résistance à la polarisation (R_P) et la densité de courant de corrosion (I_{CORR}) et la vitesse de corrosion (T_{CORR}) les plus faibles implique qu'il possède de meilleures propriétés de barrière et une résistance élevée à la corrosion.

Selon les courbes de polarisation, le revêtement époxy/OGn—SiZ montre un I_{CORR} significativement plus faible et un E_{CORR} plus positif, par rapport aux revêtements époxy/OGn et époxy pur, respectivement, ce qui indique le rôle de barrière efficace des hybrides OGN—SiZ. Le potentiel de corrosion (E_{CORR}) du revêtement époxy/OGn—SiZ est environ -0,256 V par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) et avec un I_{CORR} d'environ 0,728 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ce résultat confirme la bonne dispersion des charges hybrides d'OGN—SiZ dans la matrice époxy, comparée à celle du système de revêtement époxy/OGn (-0,285 V vs ECS et avec un $I_{CORR} = 3,657 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) dans les mêmes conditions.

En fait, le test de polarisation accélère le processus de corrosion ainsi que la pénétration des électrolytes corrosifs dans l'interface revêtement/métal. Cela entraîne un processus de corrosion à la surface du métal et une délamination du revêtement. Par conséquent, les réactions électrochimiques, y compris l'oxydation anodique du Fe et la réduction cathodique de l' O_2 et H_2O , conduisent à la formation et à la dissolution des produits de corrosion à l'interface revêtement/métal [251]. Il ressort clairement de la Figure IV.4.8 et du Tableau IV.4.1 que les pentes des courbes Tafel (β_A et β_C) ont changé grâce à l'incorporation des charges OGN—SiZ et de l'OGN dans les revêtements époxy. En outre, les branches anodique et cathodique ont évolué vers des densités de courant plus faibles après l'incorporation d'hybrides d'OGN—SiZ par rapport à l'époxy/OGn, à l'époxy pur et au métal non revêtu, respectivement. Les résultats montrent que l'ajout de l'OGN—SiZ diminue la dissolution du fer et la corrosion par piqûres en diminuant la vitesse des réactions anodiques et cathodiques [252,253].

À cet égard, les valeurs R_P , T_{CORR} et $P_{EF} \%$ du revêtement époxy/OGn—SiZ sont meilleures que celles de l'époxy/OGn, ce qui indique que l'échantillon ou le revêtement hybride a une structure de protection des surfaces métalliques plus adéquate.

✓ (c) Test de délamination cathodique

La force d'adhérence entre les revêtements et le substrat en acier doux a été largement étudiée et les résultats sont toujours excellents [62 254 255]. La nature des liaisons d'adhérence se présente principalement sous la forme de liaisons physiques et d'hydrogène et/ou de liaisons chimiques, qui ne sont pas stables dans les conditions environnementales agressives. Ainsi, pour obtenir une forte adhérence, il faut des liaisons covalentes entre la surface de l'acier et le revêtement. Les liaisons d'adhérence interfaciale jouent un rôle important dans la performance du revêtement contre la délamination cathodique [185]. Par conséquent, la formation de liaisons covalentes fortes entre les différents échantillons a également été vérifiée dans cette étude par des tests de délaminage cathodique (Figure IV.4.9).

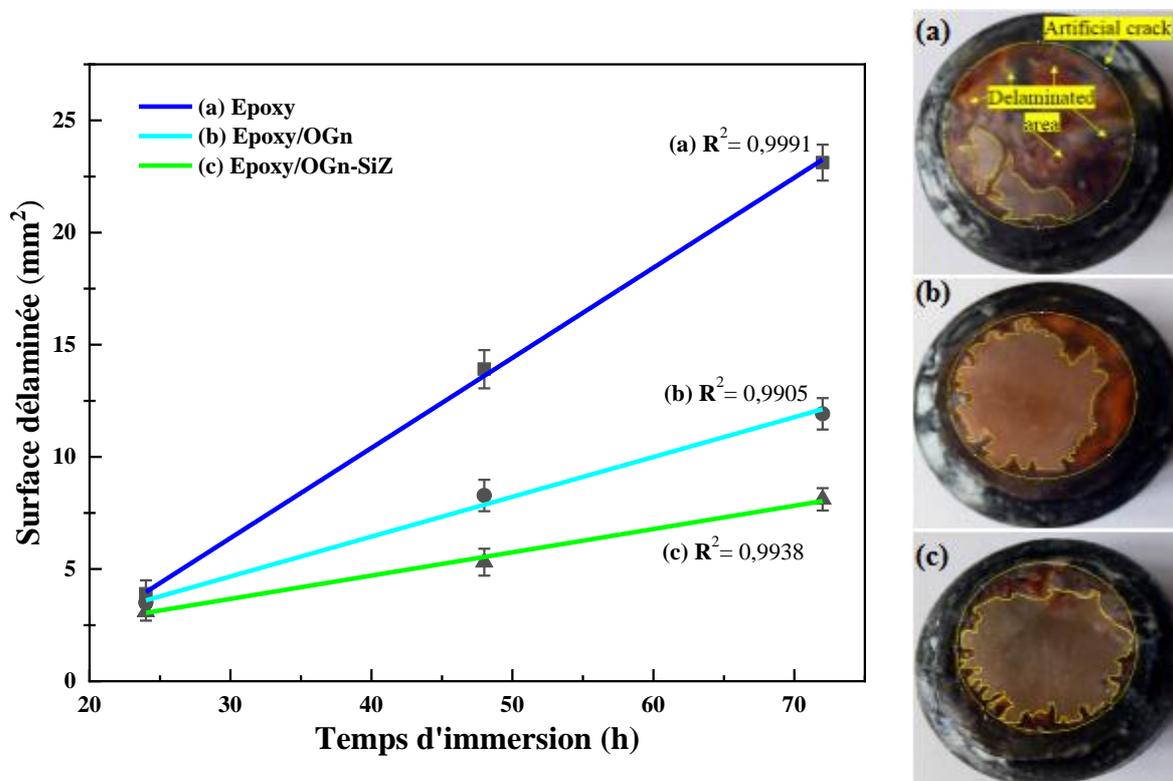


Figure IV.4.9. Surface délaminée observée à différents temps d'immersion de (a) époxy pur, (b) époxy/OGn et (c) revêtement composite époxy/OGn-SiZ

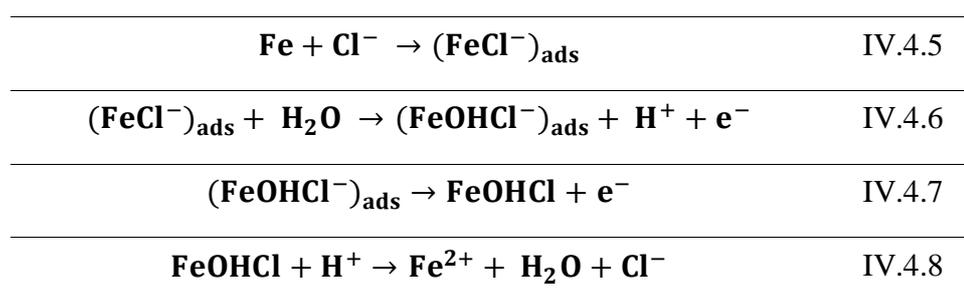
La Figure IV.4.9 montre que la zone de décollement a augmenté sur tous les échantillons revêtus en augmentant le temps d'immersion. L'incorporation de feuilles d'OGn-SiZ à 0,1 % en masse dans la résine époxy a eu un impact significatif sur la zone de décollement du revêtement époxy/OGn-SiZ et il a présenté les valeurs les plus faibles dans tous les temps d'immersion. La présence de particules OGn-SiZ a réduit la zone de délamination cathodique

du composite, ce qui signifie que les propriétés d'adhésion de l'époxy/acier ont été améliorées par la création de liaisons covalentes siloxanes (-Si-O-Métal) [256,257]. De plus, la présence de l'agent de couplage Z-6020 sur la surface de feuillets OGN-SiO₂ a augmenté la densité de réticulation de la matrice époxy et a amélioré les propriétés d'adhésion en créant des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxydes existant sur le substrat en acier. D'autre part, une faible résistance du revêtement contre la délamination cathodique ainsi que de faibles liaisons d'adhésion interfaciale ont été observées dans l'époxy pur. En outre, le composite époxy/OGN/Métal ne présente pas d'interactions d'adhésion interfaciale élevées. D'après ce résultat, nous constatons une moindre tendance du composite à produire des sites réactifs en formant des liaisons covalentes avec la surface du substrat en acier. Par conséquent, le nombre de sites réactifs entre la matrice époxy et le substrat en acier conduit fortement à l'amélioration de la résistance à la délamination cathodique des revêtements époxy.

IV.4.2.3. Mécanisme de protection anti-corrosion des revêtements époxy/OGN et époxy/GO-SiO₂

Le processus de corrosion des substrats métalliques revêtus plongés dans une solution saline se produit lorsque des agents corrosifs atteignent la surface du métal [258]. Nous savons que la vitesse de dissolution du fer dépend de la présence des anions dans la solution et que les ions chlorure (Cl⁻) sont très absorbables par le fer.

La surface du substrat métallique est principalement composée de fer (Fe), la compréhension des mécanismes de corrosion des structures ferreuses s'avère donc essentielle :

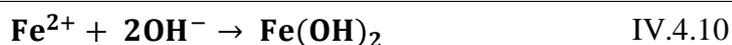


Par conséquent, les ions corrosifs (Cl⁻) agissent comme un catalyseur pour l'oxydation du fer. Dans une réaction cathodique, la vitesse de corrosion dépend de la concentration de l'oxygène dissous, qui est un élément essentiel pour soutenir le déroulement des réactions cathodiques :

L'oxygène (O₂) est réduit via la consommation des électrons produits par l'oxydation du fer :



L'ion fer (Fe^{2+}) et l'ion hydroxyde réagissent pour former de l'hydroxyde de fer (II), qui est ensuite oxydé en hydroxyde de fer (III) :



Le composé connu sous le nom de rouille est l'oxyde de fer rouge (IV.3.11) avec une composition variable $x\text{Fe}_2\text{O}_3$, $y\text{HO}_2$. L'hydroxyde de fer perd partiellement l'eau et de petites quantités de rouille apparaissent sur l'acier.

Selon les résultats mentionnés ci-dessus, la **Figure IV.4.10** montre le mécanisme de protection contre la corrosion, ce qui explique intuitivement le rôle de barrière des nanohybrides d'OGn—SiZ dans la matrice époxy pendant le processus de corrosion. Pour l'époxy pur, les agents corrosifs (Cl^- , O_2 et H_2O) peuvent pénétrer facilement à travers les revêtements en raison de l'existence de volume libre et de micropores qui agissent directement comme une voie de diffusion pour les espèces corrosives vers l'interface revêtement/métal, de sorte que le revêtement époxy pur a une faible performance de protection [259]. Après l'incorporation des feuilles d'OGn dans la matrice thermodurcissable, les revêtements époxy/OGn ont montré une performance limitée de barrière à la corrosion qui peut être liée à la tendance des feuilles de graphène à former des agglomérats et à augmenter l'hydrophobicité de la surface du revêtement.

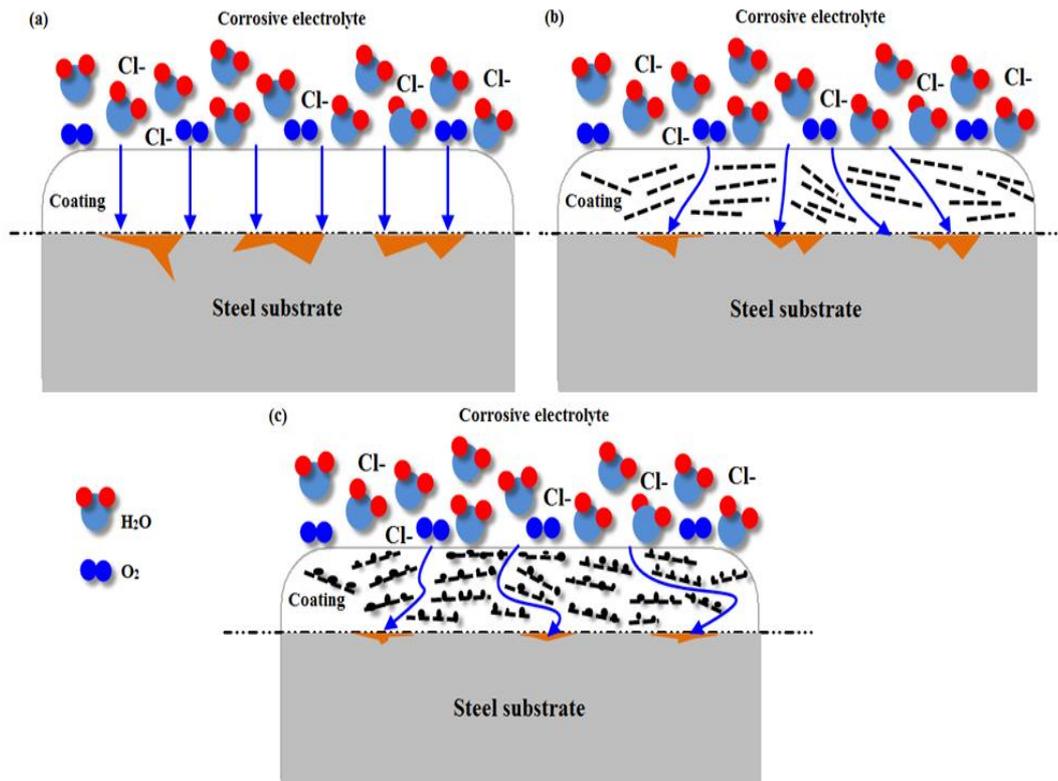


Figure IV.4.10. Voies de diffusion proposées des molécules de H₂O pour la protection contre la corrosion dans (a) un revêtement époxy pur, (b) un composite époxy/OGn et (c) un composite hybride époxy/OGn—SiZ

Afin d'obtenir une protection supérieure contre la corrosion, l'agent de couplage Z-6020 et les nanoparticules SiO₂ ont été utilisés pour renforcer et exfolier les feuillets d'OGn. Les résultats ont révélé que le comportement hydrophile des revêtements composites a diminué et que la tortuosité de la voie de diffusion de l'électrolyte corrosif à travers le revêtement composite a augmenté en raison à l'incorporation des charges hybrides bidimensionnelles (OGn—SiZ) dans la résine époxy [260]. Grâce à une meilleure qualité de dispersion des hybrides dans le revêtement et à la densité de réticulation de la matrice polymère. En plus, l'amélioration des liaisons d'adhésion interfaciale est attribuée à la formation de liaisons covalentes -Si-O-Métal qui peuvent agir comme une barrière solide et empêcher la formation de produits de corrosion à l'interface revêtement/métal.

CONCLUSION

La compréhension des phénomènes de corrosion et d'oxydation, de vieillissement et d'endommagement des matériaux ferreux est indispensable afin de prévoir la durée de vie des structures et de proposer des solutions de protection adaptées.

L'étude de la résistance à la corrosion d'une couche hybride dans un environnement salin est par conséquent un sujet fortement interdisciplinaire, à l'interface de la physicochimie des matériaux métalliques et des matériaux organiques-inorganiques. Ce travail de recherche vise à développer de nouveaux revêtements anticorrosion. Il concerne la mise au point de revêtements résistants à base d'une matrice thermodurcissable. Les propriétés clés pour ce type de couches sont les propriétés physicochimiques, mécaniques tribologiques et surtout une bonne adhérence. Cependant, d'autres phénomènes d'endommagements des surfaces ferreux peuvent exister tels que la corrosion qui peut être créée même lorsque les matériaux sont protégés. Aussi, les revêtements élaborés sont des revêtements composites ou hybrides. Notre choix s'est porté sur l'élaboration de revêtements de haute qualité pour une durabilité et une imperméabilité à l'eau et l'oxygène. Afin de combiner toutes ces caractéristiques, nous avons réalisé une structure hybride bidimensionnelle OGn—SiZ pour renforcer la matrice époxy. Les caractéristiques de ces matériaux et de ces revêtements leur ont permis d'avoir des performances considérables en termes de résistance à la corrosion et d'avoir des duretés assez importantes. Ce qui devrait permettre d'améliorer la durée de vie des surfaces ferreuses.

L'étude des propriétés structurales a montré que les couches réalisées possèdent une structure tridimensionnelle, dense et renforcée. La qualité de la dispersion, les propriétés thermiques et la résistance au mouillage/hydrophobicité des différents revêtements préparés ont été évaluées par DRX, MEB, ATG et angle de contact avec l'eau, respectivement. La performance d'inhibition de la corrosion des revêtements composites époxy/OGn—SiZ a été étudiée par polarisation potentiodynamique, spectroscopie impédance électrochimique et le test de délaminage cathodique.

Sur la base des résultats obtenus lors de ces travaux de thèse, il est apparu clairement que l'introduction de nanohybrides d'OGn—SiZ dans le polymère époxy réduit l'hydrophobicité de la résine époxy et améliore la résistance à la corrosion du matériau. Les performances de dispersion, la stabilité thermique et les propriétés d'adhérence entre la surface de l'acier et le revêtement époxy ont également été améliorées.

Dans la suite, nous allons étudier les différentes propriétés mécaniques et les mécanismes d'usure et de tribologie des revêtements élaborés et les améliorations qui leur ont été apportées et leurs caractéristiques principales.

IV.5. Vers le développement d'une nouvelle génération de revêtements.

Investigation de leurs propriétés tribologiques

IV.5.1. Introduction

L'intérêt majeur d'un revêtement est de conférer à la surface du substrat qu'il recouvre des performances tribologiques et mécaniques particulières. Généralement, le frottement engendre des dégradations majeures des surfaces métalliques à cause des phénomènes d'usure mis en jeu. Donc, afin d'augmenter la durée de vie des matériaux, il est nécessaire de protéger leur surface par des couches minces qui leur apportent d'excellentes propriétés tribologiques, mécaniques ainsi qu'une bonne stabilité structurale [261].

L'utilisation de revêtements nanocomposites polymères est de plus en plus répandue dans un certain nombre de surfaces liées à la tribologie ou leur utilisation est indispensable, en particulier dans les zones où les lubrifiants fluides traditionnels ne peuvent pas être utilisés, ou la formation de débris durs doit être évitée. Dans la conception de structures de surface qui doivent présenter des performances minimales en termes de pertes par frottement et usure, les revêtements de matériaux polymères remplis de particules hybrides peuvent constituer des solutions techniques à fort potentiel. Cependant, l'insertion de ce type de charge dans la matrice polymère peut entraîner une augmentation des propriétés mécaniques de la surface du matériau. En outre, pour permettre la réduction du coefficient de friction et de l'usure par l'incorporation de particules de lubrification solides, il est également nécessaire de comprendre les mécanismes de contact et d'adhérence qui seront mis en jeu. Une résistance élevée au frottement, associée à une forte adhérence du substrat ou du revêtement, est également souhaitable lorsqu'il s'agit de couvrir une surface métallique avec un revêtement en polymère [262–264].

L'intérêt majeur d'un revêtement sur une structure métallique est de lui conférer des propriétés de surface qui lui permettront d'être spécifique tout en préservant son volume. Parmi les fonctions requises par l'ajout d'une couche mince en polymère, nous trouvons la protection de la structure métallique contre plusieurs contraintes, par exemple l'usure, le frottement, les chocs mécaniques et la corrosion.

Compte tenu de l'importance des polymères thermodurcissables dans plusieurs secteurs d'activité et pour tenter de suivre les évolutions, notamment en matière de revêtements hybrides. Dans ce travail, nous visons à étudier les revêtements composites, contenant des hybrides d'OGn—SiZ silanisés comme des particules de lubrification solides. La résine époxy est choisie

comme matrice polymère thermodurcissable, en raison de sa large utilisation dans la recherche et le développement de revêtements industriels. Dans cette optique, nous cherchons à exploiter la grande rigidité, les structures 2D et 3D des feuilles d'OGn et des particules SiO_2 pour améliorer le comportement tribologique des revêtements composites. Le deuxième objectif de ce travail est d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration, de la composition chimique et de la microstructure sur les propriétés mécaniques et tribologiques des films déposés. Ici, nous proposons ce système hybride résine époxy/OGn—SiZ comme revêtement sur un substrat en acier pour des applications tribologiques.

IV.5.2. Le comportement tribologique des revêtements

Pour étudier l'effet des charges sur le coefficient de frottement, nous avons effectué des tests de frottements en configuration bille-plan (**Figure IV.5.1**). La bille utilisée est une bille en acier (100Cr6) qui frotte sur les échantillons revêtus. Les essais sont réalisés dans les conditions ambiantes et sans lubrification. La vitesse de frottement est de 6 cm/s, la charge appliquée est de 10 N et la distance parcourue par la bille est de 100 m.

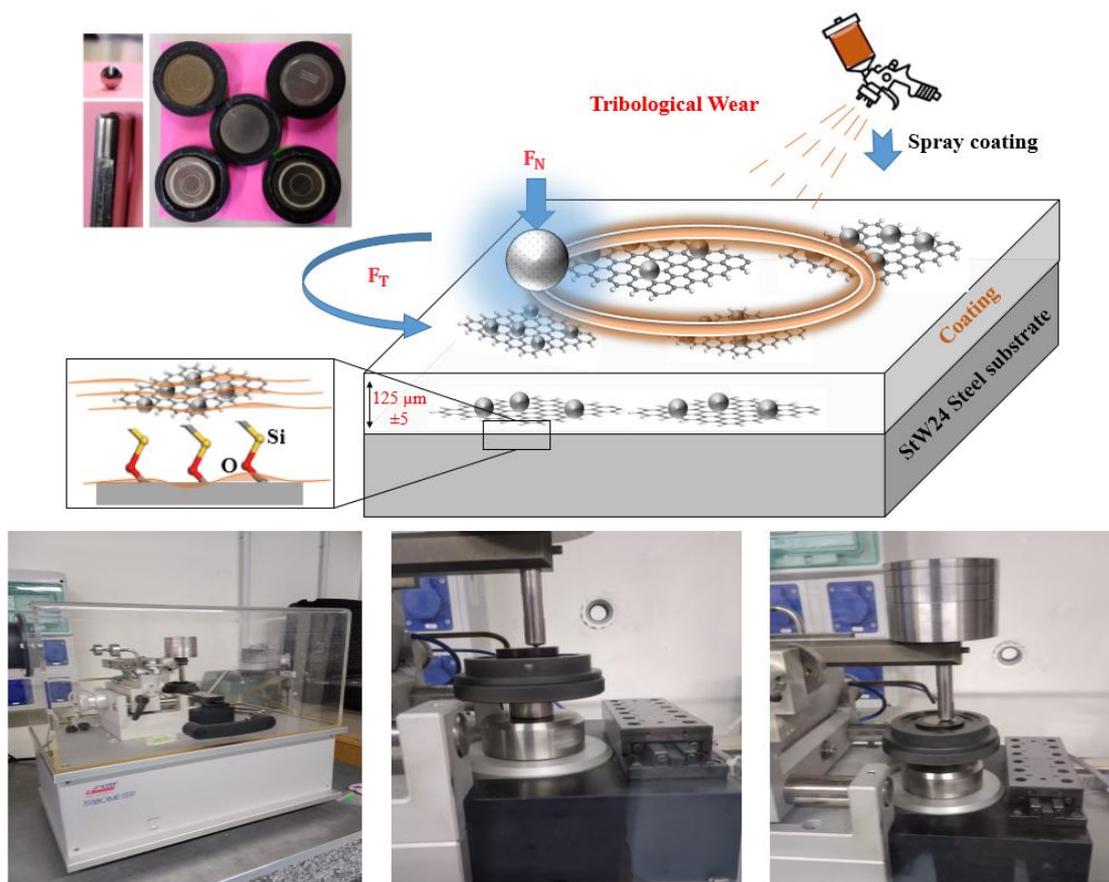


Figure IV.5.1. Dispositif d'évaluation de l'usure et du frottement d'un revêtement

IV.5.3. Essai de frottement

Cette partie décrit l'effet de l'insertion des feuillets d'OGn et des hybrides OGN—SiZ sur le comportement en frottement et en usure d'un revêtement polymère thermodurcissable. Les échantillons sont obtenus par le procédé de revêtement par pulvérisation (spray coating). Toutes les éprouvettes ont la même épaisseur de revêtement ($125\mu \pm 5$) et les mêmes dimensions (Figure IV.5.2).

L'essai de frottement des surfaces polymériques traduit l'ensemble des phénomènes de contact qui peuvent apparaître entre les deux superficielles qui sont en mouvement relatif. Le coefficient de frottement (μ) est défini comme le ratio entre la force normale (F_N) exercée sur la paroi supérieure et la force tangentielle (F_T) résultant du mouvement de la paroi inférieure (Équation IV.5.1) :

$$\mu = \frac{F_N}{F_T} \quad \text{IV.5.1}$$

Le coefficient de frottement résulte, en fait, de la somme des deux coefficients de frottement dynamique (μ_D) et statique (μ_S).

μ_D : représente la force nécessaire au déplacement.

μ_S : représente la force nécessaire pour maintenir le déplacement.

La Figure IV.5.2 montre les phénomènes interfaciaux mis en jeu en tribologie dans le cas d'un contact avec une sphère rigide fixe sur un substrat revêtu en rotation.

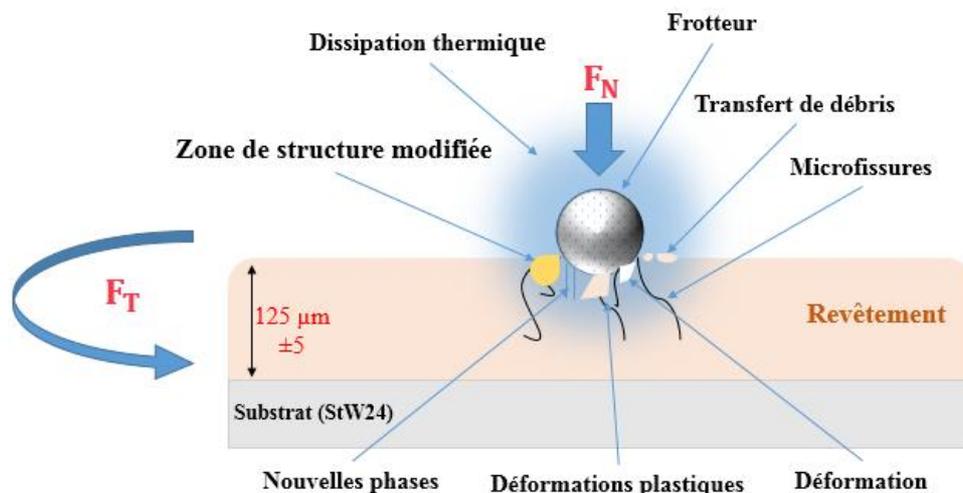


Figure IV.5.2. Les phénomènes mis en jeu en tribologie dans le cas d'un contact frotteur fixe et un substrat revêtu en rotation

Le comportement tribologique des revêtements est analysé à l'aide d'un tribomètre rotatif. La **Figure IV.5.3** donne des évolutions typiques des coefficients de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille dans des conditions de glissement sec (sans lubrifiant). Les différentes courbes des substrats revêtus présentent des allures semblables. Il apparaît clairement que la réponse en frottement des composites a été améliorée avec la présence des charges OGn et OGn—SiZ dans la matrice. Le coefficient de frottement des revêtements présente une croissance progressive dès le début de l'essai pour atteindre une valeur stable à partir de 80 m. En effet, après 50 m le coefficient de frottement atteint une valeur de 0,33 pour le composite époxy/OGn, alors que pour le composite hybride époxy/OGn—SiZ la valeur atteinte après la même distance est de 0,25 seulement. En revanche, le coefficient de frottement de l'acier nu progresse de façon continue en début d'essai jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,43 suite à laquelle elle diminue progressivement jusqu'à ce qu'il soit stable sur une valeur de 0,41.

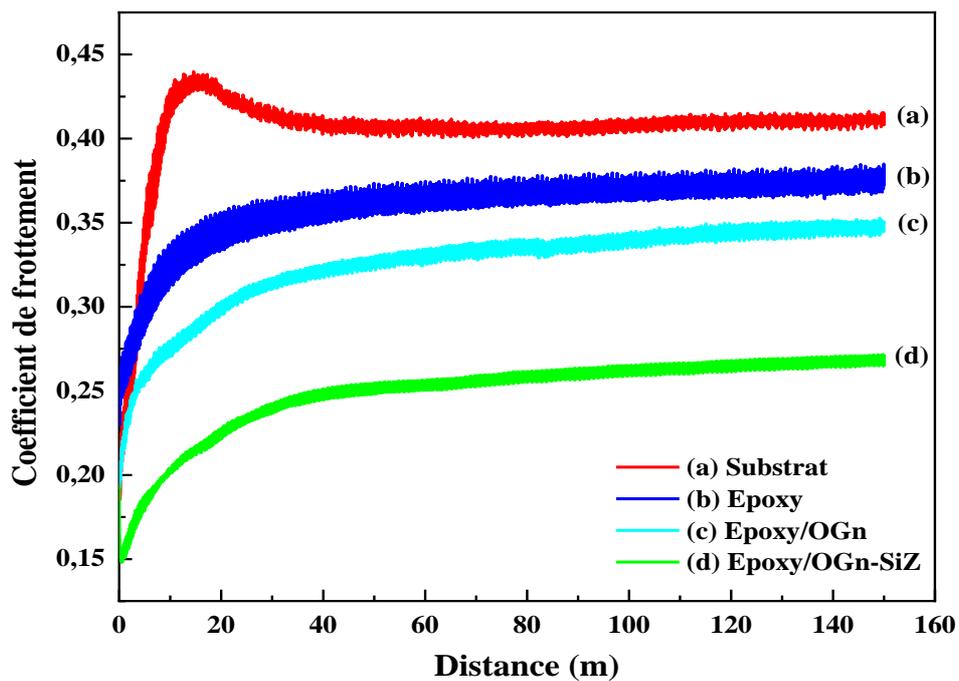


Figure IV.5.3. Représentation de l'évolution du coefficient de frottement des revêtements époxy, époxy/OGn et époxy/OGn—SiZ en fonction de la distance parcourue par la bille sur les substrats

Le coefficient de frottement des différents échantillons reste alors stable jusqu'au bout de l'essai. Nous pouvons constater que la valeur du pic de frottement des composites diminue en fonction du type de charge. L'incorporation des particules OGn—SiZ réduit de manière

significative le coefficient de friction des composites. De plus, le phénomène de fluctuation des courbes de coefficient de frottement diminue évidemment et tend à être plus stable avec l'ajout de l'OGn—SiZ. Cette observation indique l'effet autolubrifiant des nanofeuillets d'OGn—SiZ et montre la diminution des forces d'adhésion entre le frotteur en acier et la surface de l'échantillon préparé. La stabilité du coefficient de frottement du composite époxy/OGn—SiZ et l'absence de phénomènes de fluctuation sont significativement dus à la bonne exfoliation et à la dispersion uniforme des nanofeuillets hybrides dans la matrice époxy. Les valeurs de coefficient de frottement des revêtements époxy en présence de nanofeuillets d'OGn sont plus faibles par rapport à l'échantillon époxy/OGn—SiZ. Cela peut être associé à une meilleure caractérisation mécanique des revêtements en présence de nanohybrides uniformément dispersés.

L'évolution du coefficient de frottement des composites chargés à 0,1 % en masse de l'OGn et des hybrides OGN—SiZ ressemble à celle de la matrice pure, sauf que la valeur du pic du coefficient de frottement est moindre que celle obtenue dans le cas de la matrice l'époxy seule. La **Figure IV.5.4** présente la variation du coefficient de frottement des revêtements composites. La valeur du coefficient de frottement chute de 0,41 à 0,25 suite à l'addition de 0,1 % en masse des particules hybrides OGN—SiZ. Il apparaît qu'une amélioration appréciable en termes de frottement est obtenue suite à l'incorporation de ces particules hybrides de pouvoir lubrifiant à la matrice époxy. En revanche, l'OGn ne contribue pas significativement à l'amélioration du comportement en frottement de l'époxy.

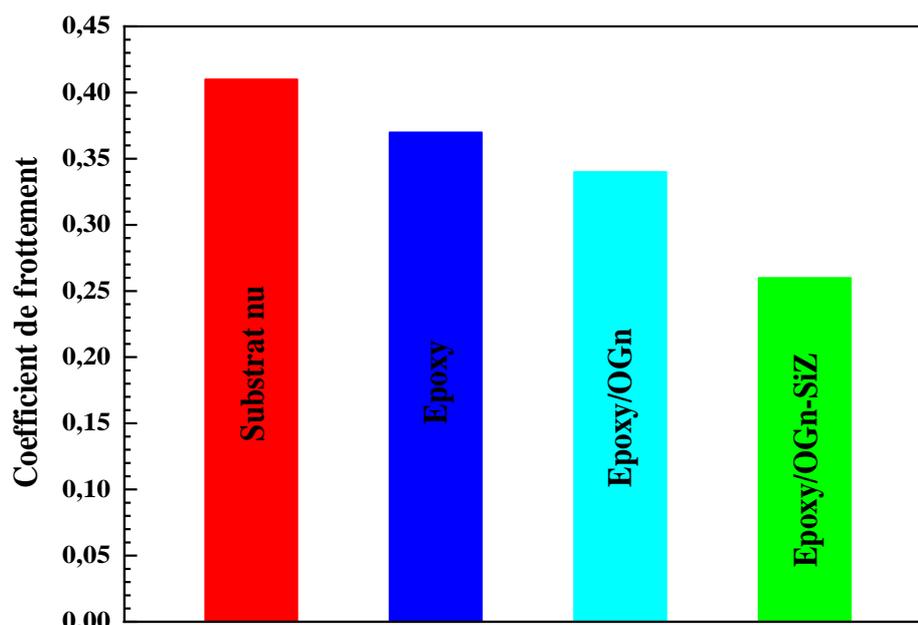


Figure IV.5.4. Valeurs du coefficient de frottement des revêtements composites

IV.5.4. Résistance à l'usure des revêtements

L'usure est définie comme étant la perte progressive de matière produite à l'interface d'un solide provoquée par un autre solide en mouvement. L'usure existe en différents types de mécanismes (**Figure IV.5.5**).

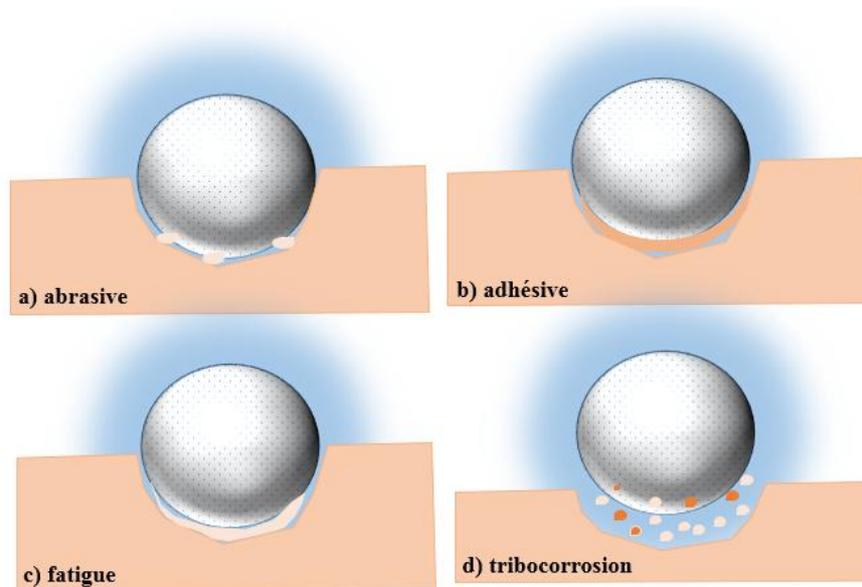


Figure IV.5.5. Principaux comportements d'usure : a) abrasive, b) adhésive, c) fatigue et d) tribocorrosion

Les comportements à l'usure les plus connus pour les surfaces en polymères sont :

✓ **L'usure par abrasion**

Elle se manifeste suite à une différence de dureté entre les deux surfaces en contact, ou bien lorsque des particules dures sont insérées dans le contact. De ce fait, une déformation plastique du matériau le plus tendre est provoquée par les aspérités de la surface la plus dure. Le mouvement tangentiel produit un effet de labourage ainsi que l'arrachement du matériau le plus tendre dans le contact, ce qui engendre la formation des rayures en surface et le dégagement de débris.

✓ **L'usure par adhésion**

Ce mode d'usure est provoqué par la rupture par cisaillement. En effet, des jonctions ou microsoudures sont instantanément formées au cours du frottement entre les aspérités de

chacune des deux surfaces. Les fortes pressions de contact provoquent la dissipation de l'énergie sous forme thermique et le développement de ces microsoudures très localisées.

✓ **L'usure par fatigue et délamination**

L'amorçage et la propagation des fissures de fatigue engendrent l'enlèvement de fragments entiers de matériaux. Ce phénomène se produit en surface lorsque le coefficient de frottement est très élevé ou en sous-couche lorsqu'il est faible.

✓ **L'usure par tribocorrosion (tribochimique)**

La présence des agents corrosifs provoque l'attaque chimique des surfaces et l'enlèvement de matière par frottement des produits de réaction qui y sont formés (frottement + attaque chimique). Les agents corrosifs peuvent provenir soit de l'altération chimique (hydrolyse, oxydation, interaction d'additifs, décomposition thermique, etc.) du liquide de refroidissement ou du lubrifiant des moteurs par exemple, qui produit des composés organiques à fonction acide, soit de l'atmosphère environnante (humidité, acides, gaz de combustion, au salin, etc.). Dans tous les cas, il suffit d'identifier le mécanisme d'usure afin de modifier ou d'améliorer les propriétés de surface des matériaux.

Dans ce travail, le taux d'usure des revêtements est évalué par la méthode de pesage, en utilisant une balance de précision $\pm 0,1$ mg. Les substrats revêtus sont pesés avant et après chaque essai **(Équation IV.5.2)** :

$$\Delta m = m_I - m_F \quad \text{IV.5.2}$$

m_I étant la masse initiale et m_F la masse après essai de frottement.

Le taux d'usure (Q) des deux matériaux est calculé par la formule suivante **(Équation IV.5.3)** :

$$Q = \frac{\Delta m}{\rho * F_N * L} \quad \text{IV.5.3}$$

Où Δm est la perte de masse mesurée (g), L La distance parcourue par le frotteur (m), ρ est la densité du matériau utilisé en g/mm^3 et F_N est la force normale appliquée en N **[219,261]**.

L'évolution du taux d'usure des revêtements est illustrée dans la **Figure IV.5.6**. Le résultat montre que le passage d'un revêtement pur à un revêtement chargé engendre une décroissance significative de la sévérité de l'usure. Nous remarquons que le taux d'usure le plus élevé est

celui de l'époxy pur. Donc, plus le coefficient de frottement est important, plus le taux d'usure est remarquable. Ceci a été également montré par **Kok et al.** qui ont affirmé que l'usure des revêtements est en bonne corrélation avec les performances de frottement, en particulier les revêtements avec des coefficients de frottement plus élevés subissent des taux d'usure élevés [265]. De même, le taux d'usure dépend aussi de la résistance des couches. En plus, le taux d'usure augmente quand la force appliquée au substrat augmente.

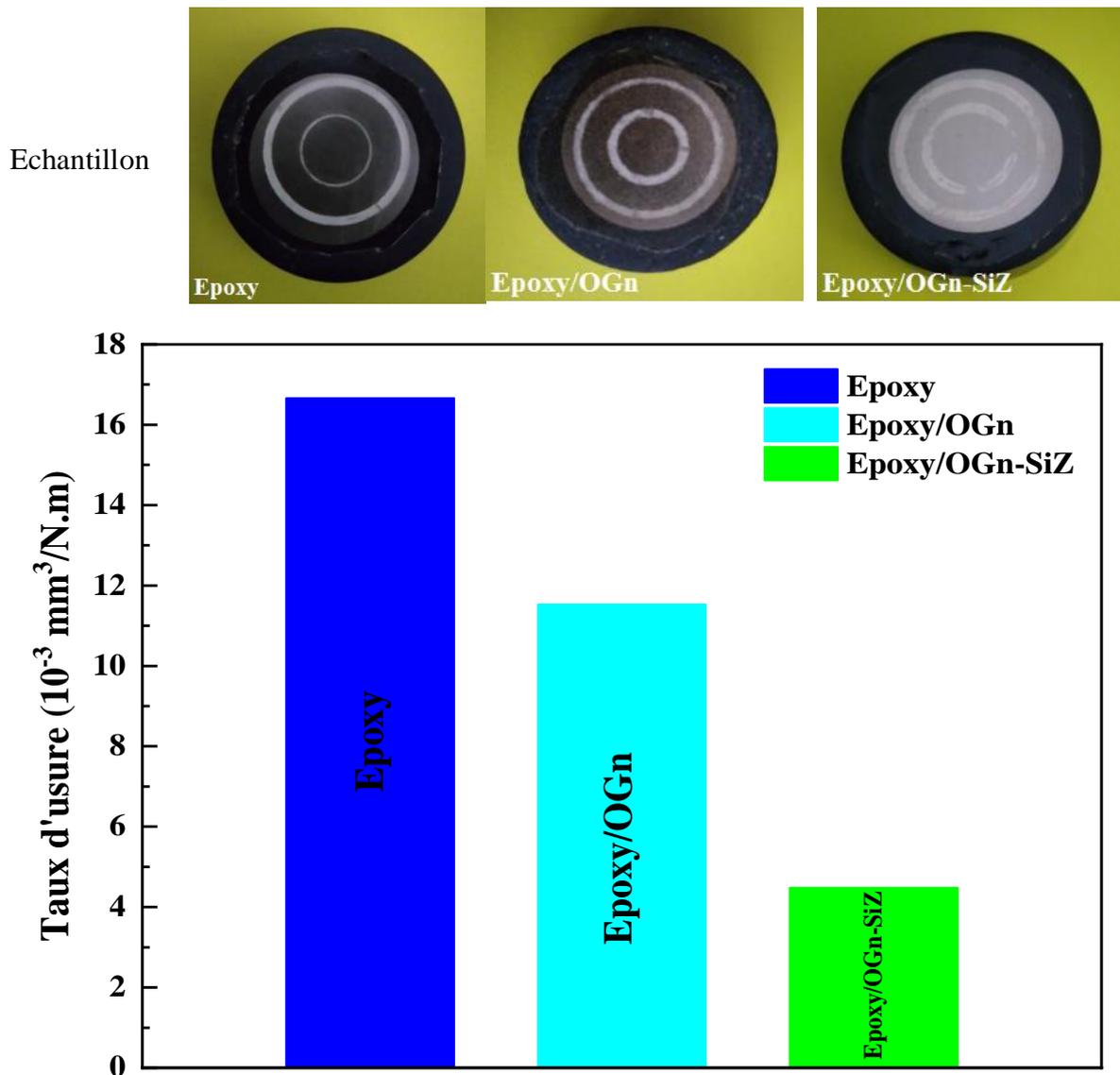


Figure IV.3.6. Taux d'usure des différents types de revêtements

Le taux d'usure du composite époxy/OGn—SiZ est bien inférieur à celui du composite époxy/OGn. Il diminue d'une valeur de $11,59 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ à une valeur de $4,48 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Ce résultat est prévisible vu la présence d'un nombre important de particules d'OGn agglomérées et adhérentes tout le long de la piste usée de l'échantillon en époxy/OGn

contrairement au cas du composite hybride, où l'ensemble des particules sont bien dispersées. Cette amélioration de la résistance à l'usure est probablement attribuée à l'amélioration de la dispersion des charges et de l'adhérence du revêtement. De même, l'adhérence des films sur les substrats joue un rôle important sur l'amélioration de la résistance à l'usure.

Les propriétés tribologiques des revêtements polymères dépendent de nombreux facteurs. Ainsi, l'anti-usure et l'antifricction des composites époxy/OGn—SiZ peuvent éventuellement être attribuées à la présence de la structure hybride, ce qui entraîne une excellente adhérence interfaciale entre la charge et la matrice. La structure hybride crée également un réseau tridimensionnel à faible densité dans la matrice époxy, ce qui peut également engendrer une augmentation supplémentaire de la résistance due à une absorption plus efficace de l'énergie à la surface qu'un réseau tridimensionnel hautement réticulé [219,261].

IV.5.5. Scratch test

Le test de rayure en mode de charge progressive (0-100N) a été effectué avec un indenteur à pointe conique (Rockwell). Les conditions de fonctionnement étaient les suivantes : vitesse de déplacement de la table de 5 mm/min et longueur de rayure de 7 mm.

Un revêtement présentant d'excellentes propriétés en termes de résistance aux rayures, aux produits chimiques, aux intempéries, à l'usure et à la corrosion sera clairement sans valeur si une adhérence suffisante n'est pas obtenue entre le substrat et le revêtement. Il est donc nécessaire de prévoir de bonnes caractéristiques d'adhérence lors de l'élaboration des revêtements. En outre, la quantification de la force d'adhérence est également importante pour améliorer les propriétés d'un revêtement.

L'adhérence est la force d'attraction entre deux matériaux en contact. Il s'agit de l'état dans lequel deux corps différents sont maintenus ensemble par des interactions interfaciales de sorte que la force ou une charge mécanique peut être transférée par le matériau à travers l'interface. Les forces qui contribuent à l'interface substrat/revêtement comprennent les forces de Van der Waals, des liaisons chimiques covalentes, l'emboîtement mécanique et/ou l'interaction électrostatique. L'adhérence chimique entre un substrat métallique et un revêtement en polymère désigne l'adhérence à l'interface due à des liaisons chimiques covalentes. La rupture se produira à l'intérieur du revêtement lorsque le système subit une force extérieure d'une intensité suffisante. La rupture de la cohésion sera cependant la conséquence si une force extérieure dépasse l'adhérence interfaciale de la couche de revêtement. Dans ce cas, nous

obtenons une défaillance d'adhérence, indiquant une séparation nette entre le revêtement et le substrat.

Les **Figures IV.5.7-9** montrent les profondeurs de pénétration après des essais de rayure sous une charge progressive. Le renforcement de la résine époxy par une dispersion de nanocharges hybrides OGN—SiZ a réduit efficacement les profondeurs de pénétration, rendant ainsi les revêtements plus résistants aux rayures. L'ajout de l'OGN—SiZ à la résine époxy a limité de manière significative la profondeur de pénétration pendant l'application de la charge, tandis que l'OGN a permis à la résine époxy de se déformer dans le champ élastique. Cependant, la profondeur de pénétration de composites époxy/OGN a manifestement augmenté en raison de l'agrégation des charges et l'apparition de microfissures ou de micropores sur la surface du revêtement. En outre, la profondeur de pénétration de l'indenteur à l'interface des revêtements composites chargés de particules OGN—SiZ était inférieure à celle de l'époxy renforcé OGN, ce qui est attribué aux caractéristiques intrinsèques des nanocharges hybrides.

L'effet de la charge appliquée sur le mode de déformation des revêtements et donc sur la délamination des couches a été évalué en examinant la profondeur de pénétration de l'indenteur et les signaux des émissions acoustiques enregistrées. Deux paramètres ont été mesurés lors des essais de rayures : la profondeur de pénétration et l'émission acoustique. La profondeur de pénétration a été déterminée comme étant la différence entre le profil original de la surface de l'échantillon et la position verticale du pénétrateur pendant le test. Les deux grandeurs mesurées lors des essais de rayure, à savoir la profondeur de pénétration et l'émission acoustique, peuvent révéler les différences de comportement à la rayure entre les revêtements purs et les revêtements chargés de nanoparticules. Des pics d'émissions acoustiques sont émis lorsque le revêtement est endommagé, griffé ou séparé ; ces émissions sont donc une indication de la dégradation de la surface du matériau.

Les **Figures IV.5.7-9** montrent les profondeurs de pénétration durant les rayures et les enregistrements d'émissions acoustiques obtenus sur les revêtements. Les courbes ont montré qu'il n'y avait pas de pics d'émissions acoustiques important dans le cas des composites époxy/OGN—SiZ, ce qui suggère l'absence de dégradation et de découlement du revêtement hybride sur le substrat.

En outre, la profondeur de pénétration était presque la moins importante par rapport aux autres revêtements époxy/OGN et époxy pur, respectivement. En revanche, des pics d'émissions acoustiques sont très remarquables dans le cas des revêtements époxy pur et époxy/OGN, ce qui

signifie une faible résistance aux rayures et au découlement de ces revêtements. Cela est dû à la densité de réticulation élevée de la matrice et à la mauvaise dispersion de feuillets d'OGn.

Cette observation confirme que les pics observés sont liés aux faibles interactions interfaciales entre le revêtement et le substrat métallique. Ce résultat montre aussi la bonne corrélation entre la profondeur de pénétration et la dégradation ou le découlement des revêtements. Les enregistrements d'émissions acoustiques nous ont donc permis de déterminer les zones d'endommagement et de suivre l'évolution de la dégradation des surfaces, ainsi que la prédiction des zones de décollement des revêtements.

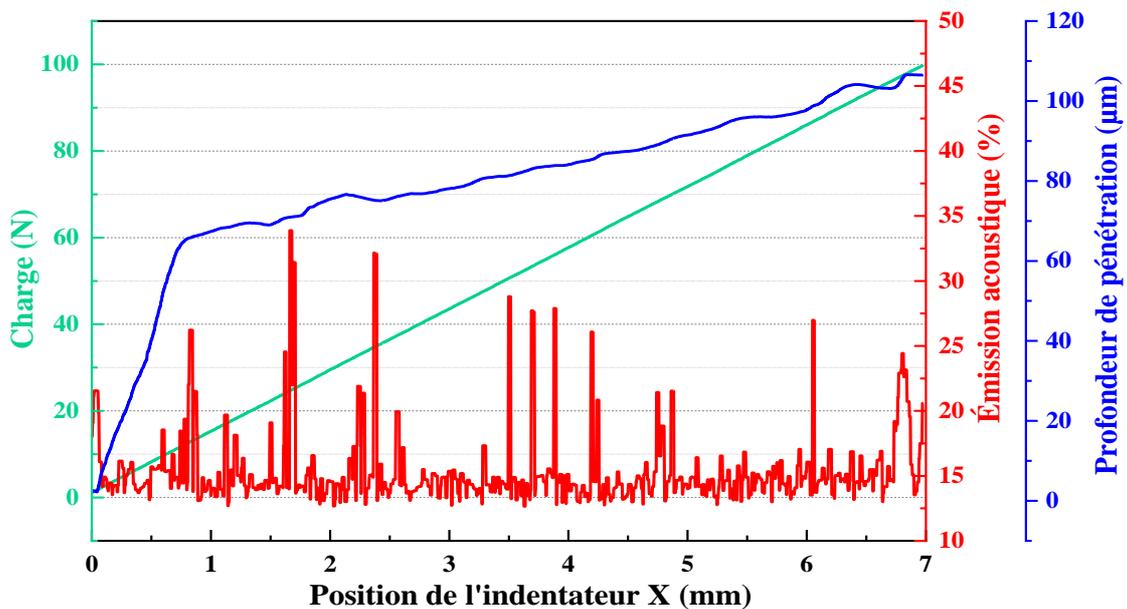


Figure IV.5.7. Émission acoustique, profondeur de pénétration et la position de l'indentateur pour le revêtement époxyde

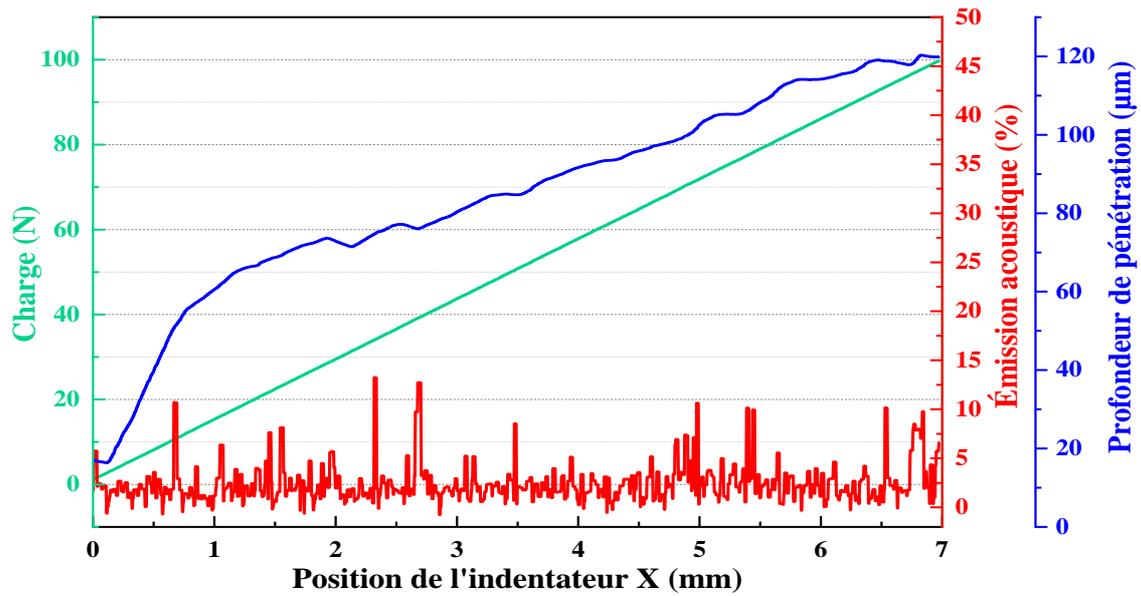


Figure IV.5.8. Émission acoustique, profondeur de pénétration et la position de l'indenteur pour le revêtement époxy/OGn

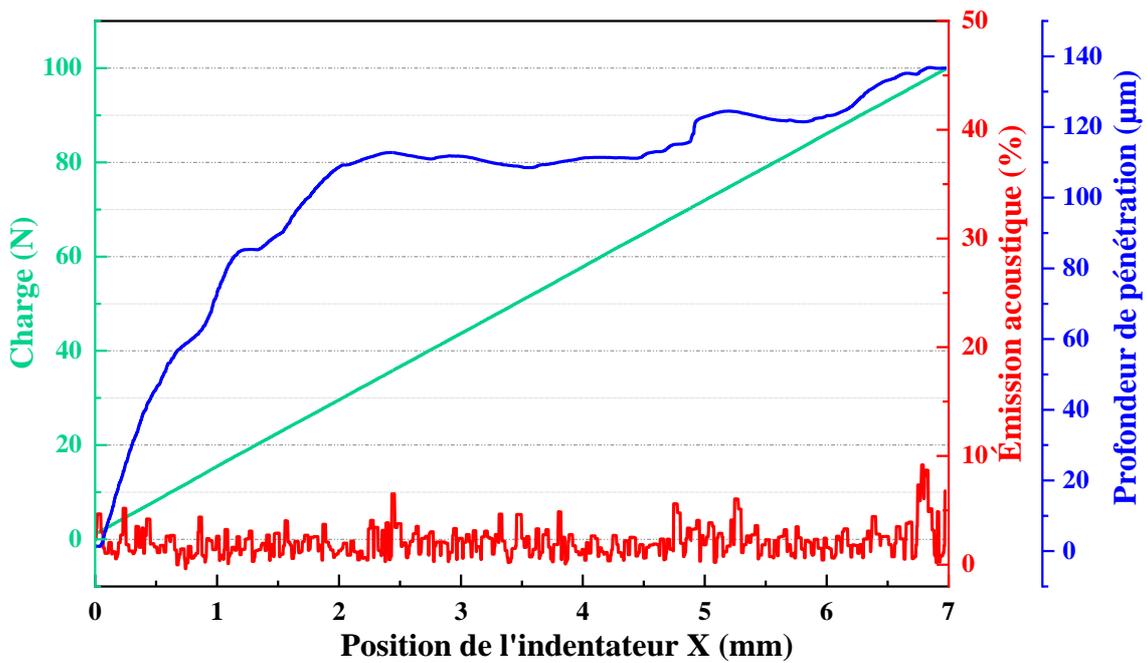


Figure IV.5.9. Émission acoustique, profondeur de pénétration et la position de l'indenteur pour le revêtement époxy/OGn-SiZ

CONCLUSION

Cette partie est consacrée à l'étude de comportement tribologique et interfaciale des revêtements à base d'une matrice thermodurcissable suite à des essais de frottements, d'usures et de rayures réalisés sur un tribomètre et par le scratch test. La matrice thermodurcissable de l'étude a été décrite dans les chapitres précédents, elle concerne principalement la résine époxy. Deux types de charges ont été incorporés à la matrice, des feuillets d'OGn et l'hybride Ogn—SiZ.

Cette partie présente les résultats des essais de tribologie et de scratch test de chaque type de revêtement, des résultats qui sont nécessaires à l'identification des comportements en frottement et des mécanismes de dégradation de surface. Après une brève introduction et un rappel sur les mécanismes d'usure dans les systèmes tribologiques, l'étude a conduit à l'analyse des performances tribologiques des revêtements élaborés. L'élaboration de revêtements composites époxy/charges hybrides sur des substrats métalliques n'a d'effet bénéfique sur les propriétés d'adhérence, tribologiques et mécaniques que si cette technique est précédée d'une bonne dispersion de ces charges. Pour les revêtements composites époxy/oxyde de graphène, les facteurs indispensables pour assurer l'amélioration des propriétés tribologiques sont la dispersion et les interactions interfaciales (charge/matrice/substrat). Cela est en grande partie dû au fait que le graphène et les feuillets nanométriques en général ont tendance à s'agglomérer.

En conclusion, par le biais de ces travaux de thèse, nous avons montré que l'assemblage de particules de silicium (SiO_2) et de feuillets d'OGn fonctionnalisés donne des propriétés qui permettent d'améliorer considérablement la résistance à l'usure et aux frottements des revêtements en époxy et par conséquent une augmentation de la durée de vie du matériau revêtu.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La structure de graphène présente de nombreuses propriétés intéressantes pour des applications tout aussi nombreuses que variées telles que les revêtements, l'électronique, les matériaux hybrides, les composites, les capteurs, les membranes, l'aéronautique, les semi-conducteurs, l'énergie, etc. De nombreuses recherches aujourd'hui sont faites pour approfondir les connaissances sur ce matériau prometteur bidimensionnel, qui attire aussi beaucoup d'attention ces derniers temps. Depuis sa découverte, ce matériau 2D fait l'objet d'une compétition industrielle et technologique mondiale pour laquelle ce matériau présente un potentiel d'innovation assez important au vu de ses nombreuses caractéristiques structurales, morphologiques et physicochimiques remarquables. De grandes sociétés de développement et des laboratoires de recherche participent également à cette course technologique avec des projets de recherche autour du graphène. C'est dans ce contexte très concurrentiel que s'est inscrit ce projet de recherche doctoral.

Ce manuscrit de thèse décrit dans le premier temps une nouvelle approche de synthèse et de fonctionnalisation des feuillets d'oxyde de graphène par des organosilanes, à savoir : A-1100 et Z-6020, ainsi que la fixation des nanoparticules d'oxyde métalliques (SiO_2) sur les feuillets fonctionnalisés.

Les aspects suivants ont été successivement abordés dans cette thèse :

- ✓ L'oxyde de graphite, l'exfoliation de l'oxyde de graphite en solution et les mécanismes de réduction ;
- ✓ L'autofixation de nanoparticules de SiO_2 sur les feuillets d'OGn afin d'améliorer et renforcer ses propriétés ;
- ✓ L'optimisation du processus sol-gel de synthèse, de greffage, de fonctionnalisation et d'hybridation ;
- ✓ La génération d'un mécanisme de synthèse *in situ* en une seule étape de nanoparticules de SiO_2 sur le graphène fonctionnalisé afin d'étudier ses différentes caractéristiques.

Pour l'élaboration d'un matériau hybride à base d'OGn, il est nécessaire d'optimiser et de maîtriser la méthode de synthèse du graphène oxydé (matériau proche du graphène). C'est pourquoi, parmi les nombreuses techniques de synthèse pour fabriquer des feuillets de graphène oxydé, c'est la technique d'oxydation chimique du graphite qui a été retenue dans ce travail. Celle-ci est la méthode la plus attrayante et c'est une méthode transposable à l'échelle

industrielle pour les procédés d'élaboration et de fabrication des matériaux. En effet, cette technique de synthèse ne nécessite pas de technologies onéreuses ni de matières premières rares et permet donc une synthèse de matériau de qualité supérieure et aussi de grande quantité avec des coûts maîtrisés.

La synthèse chimique de l'OGn se fait donc en plusieurs étapes. La première étape consiste à oxyder les feuillets de graphite dans un milieu acide sulfurique concentré. Cette étape a pour but de s'opposer aux forces de van der Waals qui s'exercent entre les espaces interfoliaires par l'incorporation de groupements oxygénés sur l'ensemble de la couche de carbone. L'intercalation des ions bisulfates dans le graphite et son oxydation par le permanganate de potassium sont deux mécanismes qui interviennent successivement dans cette synthèse. Les recherches sur les composés d'intercalation du graphite ont permis de mettre en lumière les facteurs qui conduisent à la formation de l'OGn : le potentiel d'oxydation de l'agent oxydant et le ratio graphite/KMnO₄. La seconde étape consiste à exfolier l'oxyde de graphite en solution aqueuse, cette étape sera plus facile si l'oxydation a été réalisée correctement. Cependant, la présence de toutes ces fonctions oxygénées (hydroxyles, carboxyles et époxydes, etc.) sur la structure de l'oxyde de graphène crée des défauts et des distorsions, donc une modification de ces propriétés initiales, et rend notamment le matériau instable.

Une réduction de l'oxyde de graphène devra être effectuée afin de restaurer au moins partiellement la structure du réseau de carbone et ainsi retrouver les propriétés du graphène. Par conséquent, la réduction de l'OGn entraîne généralement la réagrégation des feuillets réduits, ce qui est dû aux forces de van der Waals toujours présentes. La difficulté réside donc dans la capacité à laisser l'OGnrd exfolié. Cette situation change radicalement lorsque l'oxyde de graphène est interfacé avec d'autres matériaux. En particulier l'hybridation organique-inorganique peut être induite dans l'oxyde de graphène par ses interactions avec les oxydes métalliques.

Ce travail de thèse vise à la synthèse d'un nouveau matériau hybride d'OGn/SiO₂ par voie sol-gel. Le choix de la méthode d'hybridation utilisée dépend donc de la qualité, des propriétés, du coût de la production, de la quantité et de l'utilisation finale du matériau hybride souhaitée.

Au vu des caractérisations effectuées sur les différents nanomatériaux synthétisés :

Les résultats sur les nanofeuillets d'OGn ont montré un excellent degré d'oxydation et d'exfoliation de la poudre de graphite oxydée obtenue par la méthode Hummers modifiée ;

1. Les résultats sur les nanofeuillets d'OGn ont montré un excellent degré d'oxydation et d'exfoliation de la poudre de graphite oxydée obtenue par la méthode Hummers modifiée
2. Les résultats des nanomatériaux hybrides (OGn—SiZ) montrent la conservation de la morphologie bidimensionnelle (2D) d'oxyde de graphène dont ils sont issus ;
3. Les analyses thermogravimétriques confirment la grande différence de stabilité thermique entre le graphite et l'oxyde de graphène et l'amélioration de la stabilité thermique de l'hybride OGN—SiZ ;
4. La distance interréticulaire obtenue par les analyses DRX est plus élevée dans le cas de l'OGn—SiZ, ce qui montre l'exfoliation du matériau hybride ;
5. L'analyse Raman montre un ratio I_D/I_G moins important pour l'hybride OGN—SiZ aussi bien que pour l'OGn, ce qui implique l'absence de défauts structurels ;
6. De plus, les spectres DRX et FT-IR prouvent la réduction efficace des pics C=O, C-OH et C-O-C après le processus d'hybridation.

Dans cette partie, nous avons réussi à synthétiser des nanofeuillets d'OGn décorés par des nanoparticules de silicium SiO_2 grâce à un processus sol-gel *in situ* en une seule étape. Nous avons proposé ainsi une méthode simple et innovante pour tirer, d'une part, les avantages potentiels des organosilanes et, d'autre part, les avantages de la structure d'OGn. Deux silanes différents (A-1100 et Z-6020) ont été étudiés dans ce travail et ont permis de déterminer leurs impacts sur les paramètres de synthèse et sur la fonctionnalisation des nanoparticules. Les différentes techniques d'analyse et de caractérisation nous ont permis d'étudier l'efficacité de cette nouvelle approche de synthèse et de valider les caractéristiques attendues des hybrides synthétisés. Tous les résultats obtenus ont prouvé que l'approche de synthèse adoptée et l'utilisation de Z-6020 permettent de produire des particules nanométriques fonctionnalisées et homogènes grâce à l'autocondensation et à l'établissement de liaisons covalentes. Ce qui conduit à des propriétés morphologiques, structurales et thermiques plus élevées que les hybrides OGN—SiA.

Nous pensons que la stratégie de synthèse proposée est une approche alternative, elle peut être une méthode appropriée pour la production industrielle à grande échelle de ce type de nanomatériaux.

Avec les progrès rapides des nanosciences et des nanotechnologies, les nanocomposites polymères à base de nanocharges hybrides sont devenus l'un des matériaux les plus importants. Ces composites hybrides peuvent fournir des propriétés inhabituelles et peuvent également entraîner de nouvelles fonctions basées sur les effets synergiques. Ce travail contribue aussi à la compréhension et au développement des matériaux nanocomposites et à mettre en œuvre des revêtements de protection. L'objectif était l'élaboration de nouveaux films polymères à hautes performances structurales, physicochimiques, barrières, thermiques et mécaniques par l'utilisation des nanofeuillets hybrides. Pour cela, l'élaboration de couches nanocomposites a été étudiée. Elle consiste à disperser deux types de particules, OGN et OGN-SiZ, dans une matrice thermodurcissable de haute performance. Du fait de ses performances élevées, la résine époxy a été choisie comme matrice polymère dans ce travail.

Les approches suivantes ont été successivement abordées dans ce travail :

1. Élaboration des nanocomposites hybrides ;
2. Mettre en évidence l'influence de charges élaborées sur la dégradation et la stabilité de la matrice thermodurcissable choisie ;
3. Étudier le caractère protecteur de revêtements élaborés par « spray coating », destinés à des applications industrielles très variées ;
4. Déterminer si ces revêtements permettent de constituer une solution compétitive face aux différents traitements utilisés par l'industrie pour la protection des surfaces métalliques.

Le deuxième objectif de cette étude est de concevoir et d'élaborer une interface à liaison covalente pour les nanocomposites époxy/GO-SiO₂, ainsi que d'étudier leurs mécanismes de renforcement, la performance barrière, la résistance à la corrosion de ces revêtements et leurs comportements tribologiques.

Les différentes caractérisations des nanocomposites époxy/OGN et époxy/OGN-SiZ ont mis en évidence l'importance de la qualité de la dispersion sur les propriétés barrières des films. La dispersion de l'oxyde de graphène dans la matrice thermodurcissable a été améliorée suite à l'étape d'hybridation. Il est apparu clairement que l'introduction de nanohybrides GO-SiO₂ dans

le polymère époxy réduit le caractère l'hydrophobie et rend la surface métallique moins sujette à la corrosion, ce qui améliore par la suite la durée de vie et la performance du matériau. Aujourd'hui, l'évaluation de l'adhérence des couches et des revêtements repose presque essentiellement sur des tests mécaniques simples mais destructifs. Les performances mécaniques, la stabilité thermique et les propriétés d'adhérence et de cohésion entre le revêtement et la surface de l'acier ont également été améliorées.

Au bilan, notre recherche a démontré sans ambiguïté l'intérêt de développer de nouveaux procédés de synthèse des nanomatériaux hybrides. Outre les applications dans le domaine des revêtements anticorrosion et de la tribologie, ces nanoparticules lamellaires hybrides pourraient être utilisées pour développer des revêtements superhydrophobes, des supercapacités, des capteurs, des membranes ou de nouvelles surfaces autonettoyantes, en raison des propriétés exceptionnelles des nanohybrides développés. Ces quelques exemples d'applications constituent autant de nouvelles voies possibles de développement de notre étude, en vue de futures initiatives dans ces domaines d'application industriels innovants.

Bien que cette étude soit prometteuse, elle doit être poursuivie. En effet, l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse nous permet de proposer les perspectives suivantes :

- ✓ Afin de mieux comprendre les phénomènes et les mécanismes de corrosion et de l'usure des revêtements, d'autres analyses de tribocorrosion doivent être envisagées ;
- ✓ Une seconde perspective concernant la synthèse de nouvelles structures hybrides comprenant de nouvelles chaînes moléculaires et des structures différentes pourrait être une solution intéressante pour augmenter le pouvoir protecteur, la dispersion et l'adhérence sur les substrats de ces nanomatériaux ;
- ✓ Un autre point à envisager, en perspective de ce projet, est le développement de nouveaux films composites mieux adaptés à l'action protectrice dans des conditions définies, afin de mieux comprendre le rôle de la structure et de la composition sur la sensibilité à la corrosion et à la tribologie et les possibilités de protection en présence de tels inhibiteurs ;
- ✓ Enfin, le dernier point concerne la focalisation sur des études théoriques, de ce fait, des études sur la dynamique molécule des matériaux hybrides élaborés peuvent être développées et validées en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus.

Production scientifique et valorisation des travaux de doctorat (conférences nationales, internationales et articles) ;

✓ **Conférence internationale sur les matériaux polymères et leurs composites CIMPC'17** [Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen](#) , Tlemcen – Algérie ; Mai 2017

✓ **La 1^{ère} école d'automne sur les matériaux émergents EAME'18** [Unité de recherche matériaux émergents URMES](#) , Sétif – Algérie ; Mai 2018

✓ **Publication international Journal of Adhesion Science and Technology** <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1571660> ; Février 2019

"Synthesis and characterization of hybrid materials based on graphene oxide and silica nanoparticles and their effect on the corrosion protection properties of epoxy resin coatings "

✓ **Conférence National sur la Chimie des Matériaux CNCM'19** [Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès](#) , Boumerdes – Algérie , Juillet 2019

✓ **The 2nd ALGERIAN-GERMAN international conference on new technologies and their applications AGICNT** [Institut d'Optique et Mécanique de Précision](#) , Setif – Algeria ; Septembre 20.

✓ **The third edition of the International Conference of Mechanics and Materials ICMM'2019** [Institut d'Optique et Mécanique de Précision](#) , Setif – Algeria ; Novembre 2019

✓ **First International Workshop on Environmental Engineering IWEE'19** [Département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie](#) , Setif – Algeria ; Novembre 2019

✓ **Premières Journées d'Etudes Technologiques sur les Matériaux de Construction JETMC'19** [Unité de Recherche des Matériaux Emergents](#) , Sétif – Algérie ; Novembre 2019

“Synthesis and characterization of Self-supporting graphene oxide thin films”

✓ **Premières Journées d'Etudes Technologiques sur les Matériaux de Construction JETMC'19** [Emerging Materials Research Unit](#) , Sétif – Algérie ; Novembre 2019

« Elaboration et caractérisation de nanocomposites hybrides à matrice thermodurcissable renforcée par des nanoparticules de graphène fonctionnalisées: Application dans le domaine des revêtements ».

✓ **Premières Journées d'Etudes Technologiques sur les Matériaux de Construction JETMC'19** [Unité de Recherche des Matériaux Emergents](#) , Sétif – Algérie ; Novembre 2019

“Thin films based on silanized graphene oxide: Exploring optical and morphological characteristics”

✓ **Publication international Materials Research Express – IOP science**
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6800> ; Janvier 2020

“An easy and innovative one-step in situ synthesis strategy of silica nanoparticles decorated by graphene oxide particles through covalent linkages”.

REFERENCES

- [1] P. Ronseaux, « Graphène CVD macroscopique en régime de supraconductivité de proximité : applications à l'électronique flexible et radiofréquence », Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, France, 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02271288>.
- [2] H.-P. Boehm, E. Diehl, W. Heck *et al.*, « Surface Oxides of Carbon », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 3, n° 10, p. 669-677, 1964, doi: [10.1002/anie.196406691](https://doi.org/10.1002/anie.196406691).
- [3] E. Gerstner, « Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov », *Nat. Phys.*, vol. 6, n° 11, nov. 2010, doi: [10.1038/nphys1836](https://doi.org/10.1038/nphys1836).
- [4] F. Yu, Y. Li, S. Han *et al.*, « Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials », *Chemosphere*, vol. 153, p. 365-385, juin 2016, doi: [10.1016/j.chemosphere.2016.03.083](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.083).
- [5] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski *et al.*, « The chemistry of graphene oxide », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, n° 1, p. 228-240, déc. 2009, doi: [10.1039/B917103G](https://doi.org/10.1039/B917103G).
- [6] A. M. Díez-Pascual, C. Sainz-Urruela, C. Vallés *et al.*, « Tailorable Synthesis of Highly Oxidized Graphene Oxides via an Environmentally-Friendly Electrochemical Process », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 2, p. 239, janv. 2020, doi: [10.3390/nano10020239](https://doi.org/10.3390/nano10020239).
- [7] V. Gupta, N. Sharma, U. Singh *et al.*, « Higher oxidation level in graphene oxide », *Optik*, vol. 143, p. 115-124, août 2017, doi: [10.1016/j.ijleo.2017.05.100](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.05.100).
- [8] C. Vallés, F. Beckert, L. Burk *et al.*, « Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, n° 2, p. 281-291, 2016, doi: [10.1002/polb.23925](https://doi.org/10.1002/polb.23925).
- [9] N. Morimoto¹, T. Kubo et Y. Nishina, « Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications », *Sci Repo.*, vol. 6, n° 1, p. 1-8, 2016, doi: [10.1038/srep21715](https://doi.org/10.1038/srep21715).
- [10] A. Kimouche, « Toward novel hybrid materials based on epitaxial graphene : controlling the formation of defects and using them for intercalation », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France. 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00986925>.
- [11] P. Loison, « Development of a smart coating based on hollow nanoparticles for corrosion detection and protection », Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France. 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02475624>.
- [12] A. Bouibed et R. Doufnoune, « Synthesis and characterization of hybrid materials based on graphene oxide and silica nanoparticles and their effect on the corrosion protection properties of epoxy resin coatings », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 8, p. 834-860, avr. 2019, doi: [10.1080/01694243.2019.1571660](https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1571660).
- [13] Sh. Ammar K. RameshI. A.W. Ma « Studies on SiO₂-hybrid polymeric nanocomposite coatings with superior corrosion protection and hydrophobicity », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 324, p. 536-545, sept. 2017, doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.06.014](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.014).
- [14] H. Termoss, « Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique : étude des paramètres d'élaboration : caractérisations physico-chimiques », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, France. 2009. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00699530>.
- [15] H. Henck, « Hétérostructures de van der Waals à base de Nitrure », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay préparée à l'Université Paris-Sud au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, France. 2017. <https://hal.inria.fr/tel-01622357/>.

- [16] L. Caner, « PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION », Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France. 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00605819>.
- [17] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle et D. Akinwande., « Silicene field-effect transistors operating at room temperature », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, n° 3, mars 2015, doi: [10.1038/nnano.2014.325](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.325).
- [18] A. Zavabeti, A. Jannat, L. Zhong *et al.*, « Two-Dimensional Materials in Large-Areas: Synthesis, Properties and Applications », *Nano-Micro Lett.*, vol. 12, n° 1, p. 66, févr. 2020, doi: [10.1007/s40820-020-0402-x](https://doi.org/10.1007/s40820-020-0402-x).
- [19] M. M. A. Belkhir, M. K. Rezouali, et M. S. Mahtout, « Propriétés structurales et électroniques de phosphorène noir contenu entre deux couches de graphène », Mémoire du Fin de Cycle, Université Abderahmane MIRA – Béjaia, Algérie, 2016.
- [20] N. H. Khadry et M. E. Abdelsalam « Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development | Nature Nanotechnology ». *arab jour of chem*, vol. 13, n° 1, p. 557-567, Janu. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.06.001>.
- [21] M. Piquemal, « Spintronique dans les matériaux 2D : du graphène au h-BN », Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, France. 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02167925>.
- [22] A. Dhahri, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de "graphène" et de polysaccharides », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France. 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01558149>.
- [23] S. Chergui, « Fabrication et bio-fonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphène par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux ». nov. 15, 2015. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, Canada. 2015. <https://archipel.uqam.ca/11187/1/M15495>.
- [24] L. Speyer, « Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques », Thèse de doctorat, Université de Lorraine. France. 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01468484>.
- [25] S. Berger, « Croissance de silicium monocristallin en couche mince par épitaxie en phase liquide sur couches sacrificielles pour report sur substrat faible coût pour applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, Lyon INSA, 2003. <https://www.theses.fr/2003ISAL0010>.
- [26] F. Avril, « Contribution à l'élaboration d'un supercondensateur à basse de graphène », Thèse de doctorat, Université Montpellier, France. 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02093240>.
- [27] U. Sur, « Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science », *Int. J. Electrochem.*, vol. 2012, sept. 2012, doi: [10.1155/2012/237689](https://doi.org/10.1155/2012/237689).
- [28] X. Chen, Y. Wang, L. Zhou « CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films ». *Dye and Pigment*, vol. 174, Marc. 2020, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108057>.
- [29] M. E. Achaby, « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques », Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal. Maroc, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00818644>.

- [30] L. Torres, L. Gomez Armas, et A. Carlos Seabra, « Optimization of Micromechanical Cleavage Technique of Natural Graphite by Chemical Treatment », *Graphene*, vol. 03, n° 01, p. 1-5, 2014, doi: [10.4236/graphene.2014.31001](https://doi.org/10.4236/graphene.2014.31001).
- [31] K.-Y. Liang et W.-D. Yang, « Prediction the concentration of graphite direct exfoliation by liquid solution with solubility parameters map », *AIP Adv.*, vol. 8, n° 1, p. 15-18, janv. 2018, doi: [10.1063/1.5005498](https://doi.org/10.1063/1.5005498).
- [32] E. Bordes, B. Marcos, D. Bourgogne *et al.*, « Dispersion and Stabilization of Exfoliated Graphene in Ionic Liquids », *Front. Chem.*, vol. 7, p. 223, avr. 2019, doi: [10.3389/fchem.2019.00223](https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00223).
- [33] S. N. Alam, N. Sharma et L. Kumar, « Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)* », *Graphene*, vol 6, n° 1, p 1-18, janu 2017. doi: [10.4236/graphene.2017.61001](https://doi.org/10.4236/graphene.2017.61001).
- [34] L. Staudenmaier, « Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure », *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 31, n° 2, p. 1481-1487, mai 1898, doi: [10.1002/cber.18980310237](https://doi.org/10.1002/cber.18980310237).
- [35] W. S. Hummers et R. E. Offeman, « Preparation of Graphitic Oxide ». *J. Am. Chem. Soc.*, vol 80, n° 6, March 1, 1958. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [36] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, et H. Lee, « Reduced graphene oxide by chemical graphitization », *Nat. Commun.*, vol. 1, n° 1, Art. n° 1, sept. 2010, doi: [10.1038/ncomms1067](https://doi.org/10.1038/ncomms1067).
- [37] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut *et al.*, « Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 39, n° 4, p. 507-514, avr. 2001, doi: [10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X).
- [38] G. Srinivas, J. Burrell, et T. Yildirim, « Graphene oxide derived carbons (GODCs): synthesis and gas adsorption properties », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 4, p. 6453-6459, mars 2012, doi: [10.1039/C2EE21100A](https://doi.org/10.1039/C2EE21100A).
- [39] E. Moreau, « Elaboration de graphene par épitaxie par jets moléculaires et caractérisation », Thèse de doctorat, Université de Lille 1 sciences et technologies, France. 2011. <https://doc.univ-lille1.fr>.
- [40] S. Gadipelli et Z. X. Guo, « Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 69, p. 1-60, avr. 2015, doi: [10.1016/j.pmatsci.2014.10.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004).
- [41] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar *et al.*, « Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene », *Science*, vol. 321, n° 5887, p. 385-388, juill. 2008, doi: [10.1126/science.1157996](https://doi.org/10.1126/science.1157996).
- [42] O. Trabelsi, « Nanotechnology Now - Press Release: Pillared graphene gains strength: Rice University researchers model graphene/nanotube hybrids to test properties ». hèse de doctorat, Université de Reims, France. 2011. http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=52230.
- [43] N. Wang, M. Kabiri, S. Hu Li *et al.*, « Tailoring the Thermal and Mechanical Properties of Graphene Film by Structural Engineering », *Small*, vol. 14, n° 29, p. 1801346, juill. 2018, doi: [10.1002/sml.201801346](https://doi.org/10.1002/sml.201801346).
- [44] Y. Wang et G. J. Weng, « Electrical Conductivity of Carbon Nanotube- and Graphene-Based Nanocomposites », in *Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids*, vol 9, n° 5, p 123-156, https://doi.org/10.1007/978-3-319-52794-9_4.

- [45] Ö. Güler et N. Bağcı, « A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites », *J. Mater. Res. Technol.*, janv. 2020, doi: [10.1016/j.jmrt.2020.01.077](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.077).
- [46] S. Frindy, « UNIVERSITÉ CADI AYYAD FACULTÉ DES SCIENCES SEMLALIA – MARRAKECH », Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad, Maroc. 2017. doi: [10.4995/Thesis/1025/98664](https://doi.org/10.4995/Thesis/1025/98664).
- [47] Y.-J. Heo et S.-J. Park, « H₂O₂/steam activation as an eco-friendly and efficient top-down approach to enhancing porosity on carbonaceous materials: the effect of inevitable oxygen functionalities on CO₂ capture », *Green Chem.*, vol. 20, n° 22, p. 5224-5234, nov. 2018, doi: [10.1039/C8GC02570C](https://doi.org/10.1039/C8GC02570C).
- [48] M. del P. L. López, J. L. V. Palomino, M. L. S. Silva, et A. R. Izquierdo, « Optimization of the Synthesis Procedures of Graphene and Graphite Oxide », *Recent Adv. Graphene Res.*, oct. 2016, doi: [10.5772/63752](https://doi.org/10.5772/63752).
- [49] G. T. Çalışkan, « Synthèse et caractérisation de polyoxométallates organométalliques de molybdène et de tungstène en milieu aqueux », Thèse de doctorat, Université de Toulouse. France. 2012. <http://thesesups.ups-tlse.fr/1908/>.
- [50] P. Barrois, « Textiles de protection fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques associant des propriétés photocatalytiques et d'adsorption/filtration », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France. 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01943784>.
- [51] L. G. Guex, B. Sacchi, K. F. Peuvot et al., « Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry - Nanoscale (RSC Publishing) ». *Nanoscale*, vol. 21, n° 27, p. 9249-9772, July. 2017. <https://doi.org/10.1039/C7NR02943H>.
- [52] G. G. Gebreegziabher, A. S. Asemahegne, D. W. Ayele *et al.*, « One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method », *Mater. Today Chem.*, vol. 12, p. 233-239, juin 2019, doi: [10.1016/j.mtchem.2019.02.003](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.003).
- [53] J. Song, X. Wang, et C.-T. Chang, « Preparation and Characterization of Graphene Oxide », *Journal of Nanomaterials*, vol. 15, n° 6, p. 14-29, Mar. 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/276143>
- [54] J. Azevedo, « Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque », Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, France. 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00846430>.
- [55] J. A. N'Diaye, « Synthèse et application du graphène en tant que mousse absorbante de contaminants en milieu aqueux et ainsi qu'électrode pour la détection électrochimique du peroxyde d'hydrogène », Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal, Canada. 2016. <https://archipel.uqam.ca/8991/>.
- [56] P. G. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat *et al.*, « Multifaceted Application of Silica Nanoparticles. A Review », *Silicon*, juill. 2019, doi: [10.1007/s12633-019-00229-y](https://doi.org/10.1007/s12633-019-00229-y).
- [57] N. Bosq, « Nanocomposites à matrice polymère : influence de silices nanostructurées sur la cristallisation, la transition vitreuse et les propriétés thermomécaniques », Thèse de doctorat, Université Nice Sophia Antipolis, France. 2013. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00932853v2>.
- [58] Sh. Ammar, K. Ramesh, I.A.W. Ma *et al.*, « Studies on SiO₂-hybrid polymeric nanocomposite coatings with superior corrosion protection and hydrophobicity », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 324, p. 536-545, sept. 2017, doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.06.014](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.014).

- [59] N. H. Khedary et M. E. Abdelsalam, « Polymer-silica nanocomposite membranes for CO₂ capturing », *Arab. J. Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 557-567, janv. 2020, doi: [10.1016/j.arabjc.2017.06.001](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.06.001).
- [60] S.-N. Hu, Y. Lin, et G.-Z. Wu, « Nanoparticle Dispersion and Glass Transition Behavior of Polyimide-grafted Silica Nanocomposites », *Chin. J. Polym. Sci.*, vol. 38, n° 1, p. 100-108, janv. 2020, doi: [10.1007/s10118-019-2300-6](https://doi.org/10.1007/s10118-019-2300-6).
- [61] C. M. Caldas, L. F. Calheiros, et B. G. Soares, « Silica–polyaniline hybrid materials prepared by inverse emulsion polymerization for epoxy-based anticorrosive coating », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, n° 47, p. 45505, 2017, doi: [10.1002/app.45505](https://doi.org/10.1002/app.45505).
- [62] S. Pourhashem, M. R. Vaezi, A. Rashidi *et al.*, « Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings », *Prog. Org. Coat.*, vol. 111, p. 47-56, oct. 2017, doi: [10.1016/j.porgcoat.2017.05.008](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.008).
- [63] B. Ramezanzadeh, Z. Haeri, et M. Ramezanzadeh, « A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO₂-GO); fabrication of SiO₂-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance », *Chem. Eng. J.*, vol. 303, p. 511-528, nov. 2016, doi: [10.1016/j.cej.2016.06.028](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.028).
- [64] S. Z. Haeri, B. Ramezanzadeh, et M. Asghari, « A novel fabrication of a high performance SiO₂-graphene oxide (GO) nanohybrids: Characterization of thermal properties of epoxy nanocomposites filled with SiO₂-GO nanohybrids », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 493, n° 12, p. 111-122, Jan. 2017, doi: [10.1016/j.jcis.2017.01.016](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.016).
- [65] L. Kou et C. Gao, « Making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids as general building blocks for large-area superhydrophilic coatings », *Nanoscale*, vol. 3, n° 2, p. 519-528, févr. 2011, doi: [10.1039/c0nr00609b](https://doi.org/10.1039/c0nr00609b).
- [66] R. Guo, L. Qi, Z. Mo *et al.*, « SiO₂@Graphene Composite Materials Obtained through Different Methods Used as Substrate Materials », *Silicon*, 2019, doi: [10.1007/s12633-018-0058-z](https://doi.org/10.1007/s12633-018-0058-z).
- [67] G. Palácio, « Transparent ionic conductors and fluorescent materials based on hybrid PEO/PPO siloxanes », Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, France. 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01795605>. 190.
- [68] Z. Chaker, « Etude par dynamique moléculaire ab initio des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des matériaux lamellaires hybrides organiques-inorganiques », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 2017. <http://www.theses.fr/2017STRAE016>.
- [69] X. Chen, Y. Wang, L. Zhou *et al.*, « Graphene oxide ternary nanohybrids co-functionalized by phenyl porphyrins and thienyl-appended porphyrins for efficient optical limiting », *Dyes Pigments*, vol. 174, p. 108057, mars 2020, doi: [10.1016/j.dyepig.2019.108057](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108057).
- [70] A. M. Chávez, R. R. Solís, et F. J. Beltrán, « Magnetic graphene TiO₂-based photocatalyst for the removal of pollutants of emerging concern in water by simulated sunlight aided photocatalytic ozonation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 262, p. 118275, mars 2020, doi: [10.1016/j.apcatb.2019.118275](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118275).
- [71] S. Chen, J. Zhu, X. Wu *et al.*, « Graphene Oxide–MnO₂ Nanocomposites for Supercapacitors », *ACS Nano*, vol. 4, n° 5, p. 2822-2830, mai 2010, doi: [10.1021/nn901311t](https://doi.org/10.1021/nn901311t).

- [72] F. Navarro-Pardo, X. Tong, G. S. Selopal, *et al.*, « Graphene oxide/cobalt-based nanohybrid electrodes for robust hydrogen generation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 245, p. 167-176, mai 2019, doi: [10.1016/j.apcatb.2018.12.041](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.041).
- [73] S. Kulandaivalu, N. Suhaimi, et Y. Sulaiman, « Unveiling high specific energy supercapacitor from layer-by-layer assembled polypyrrole/graphene oxide|polypyrrole/manganese oxide electrode material », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 4884, déc. 2019, doi: [10.1038/s41598-019-41203-3](https://doi.org/10.1038/s41598-019-41203-3).
- [74] B. Thomas, « Matériaux composites Argent/Carbone à propriétés thermiques adaptatives », thesis, Bordeaux, 2019.
- [75] W. Pang, J. Xue, et H. Pang, « A High Energy Density Azobenzene/Graphene Oxide Hybrid with Weak Nonbonding Interactions for Solar Thermal Storage », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 5224, déc. 2019, doi: [10.1038/s41598-019-41563-w](https://doi.org/10.1038/s41598-019-41563-w).
- [76] K. Sivaranjan, O. Padmaraj, J. Santhanalakshmi *et al.*, « Effect of Hybrid mono/bimetallic Nanocomposites for an enhancement of Catalytic and Antimicrobial Activities », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 2586, déc. 2020, doi: [10.1038/s41598-020-59491-5](https://doi.org/10.1038/s41598-020-59491-5).
- [77] L. Xu, R. Wang, M. Gen *et al.*, « Preparation and Properties of Graphene/Nickel Composite Coating Based on Textured Surface of Aluminum Alloy », *Materials*, vol. 12, n° 19, p. 3240, oct. 2019, doi: [10.3390/ma12193240](https://doi.org/10.3390/ma12193240).
- [78] V. Narayanaswamy, I. M. Obaidat, A. S. Kamzin *et al.*, « Synthesis of Graphene Oxide-Fe₃O₄ Based Nanocomposites Using the Mechanochemical Method and in Vitro Magnetic Hyperthermia », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 20, n° 13, p. 3368, Juill. 2019, doi: [10.3390/ijms20133368](https://doi.org/10.3390/ijms20133368).
- [79] M. Hegde, L. Yang, F. Vita *et al.*, « Strong graphene oxide nanocomposites from aqueous hybrid liquid crystals », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 830, déc. 2020, doi: [10.1038/s41467-020-14618-0](https://doi.org/10.1038/s41467-020-14618-0).
- [80] Z. Wang, Z. Huang, X. Li *et al.*, « A nano graphene oxide/ α -zirconium phosphate hybrid for rigid polyvinyl chloride foams with simultaneously improved mechanical strengths, smoke suppression, flame retardancy and thermal stability », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 121, p. 180-188, juin 2019, doi: [10.1016/j.compositesa.2019.03.021](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.03.021).
- [81] A. Rostami et M. I. Moosavi, « High-performance thermoplastic polyurethane nanocomposites induced by hybrid application of functionalized graphene and carbon nanotubes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, n° 14, p. 48520, avr. 2020, doi: [10.1002/app.48520](https://doi.org/10.1002/app.48520).
- [82] Y. Dong, L. Ma, et Q. H. Zhou, « Effect of the incorporation of montmorillonite-layered double hydroxide nanoclays on the corrosion protection of epoxy coatings », *J. Coat. Technol. Res.*, 2013, doi: [10.1007/s11998-013-9519-x](https://doi.org/10.1007/s11998-013-9519-x).
- [83] N. Divakaran, M. B. Kale, T. Senthil *et al.*, « Novel Unsaturated Polyester Nanocomposites via Hybrid 3D POSS-Modified Graphene Oxide Reinforcement: Electro-Technical Application Perspective », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 2, p. 260, févr. 2020, doi: [10.3390/nano10020260](https://doi.org/10.3390/nano10020260).
- [84] K. Sa, P.C. Mahakul, B.V.R.S. Subramanyam *et al.*, « Effect of reduced graphene oxide-carbon nanotubes hybrid nanofillers in mechanical properties of polymer nanocomposites », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 338, p. 012055, mars 2018, doi: [10.1088/1757-899X/338/1/012055](https://doi.org/10.1088/1757-899X/338/1/012055).
- [85] Y. Mussa, F. Ahmed, M. Arsalan *et al.*, « Two dimensional (2D) reduced graphene oxide (RGO)/hexagonal boron nitride (h-BN) based nanocomposites as anodes for high

- temperature rechargeable lithium-ion batteries », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, févr. 2020, doi: [10.1038/s41598-020-58439-z](https://doi.org/10.1038/s41598-020-58439-z).
- [86] I. Bouali, « Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications », Thèse de doctorat, Université Caddi Ayyad, Marrakech, Maroc. 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01887184>.
- [87] T. Liu, H. Zhao, F. Mao *et al.*, « Electrochemical investigation of graphene on the corrosion of scratched polyurea based organic coating », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 12, p. 125619, déc. 2019, doi: [10.1088/2053-1591/ab5d48](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5d48).
- [88] C. Chen, H. Yi, X. Cuoqing *et al.*, « Synergistic effect of graphene oxide@phosphate-intercalated hydrotalcite for improved anti-corrosion and self-healable protection of waterborne epoxy coating in salt environments », *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n° 8, p. 2318-2326, févr. 2019, doi: [10.1039/C8TC06487C](https://doi.org/10.1039/C8TC06487C).
- [89] A. Krishnamurthy, V. Gadhamshetty, R. Mukherjee *et al.*, « Superiority of Graphene over Polymer Coatings for Prevention of Microbially Induced Corrosion », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, sept. 2015, doi: [10.1038/srep13858](https://doi.org/10.1038/srep13858).
- [90] X. Fan, Y. Hu, Y. Zhang *et al.*, « Reduced Graphene Oxide–Epoxy Grafted Poly(Styrene-Co-Acrylate) Composites for Corrosion Protection of Mild Steel », *Coatings*, vol. 9, n° 10, Art. n° 10, oct. 2019, doi: [10.3390/coatings9100666](https://doi.org/10.3390/coatings9100666).
- [91] M-J Zacca-Fadous, « Synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour l'application dans l'énergie et l'environnement », Thèse de doctorat, Université Montpellier, France. 2015. <https://theses.hal.science/tel-02060225>.
- [92] P. Gómez-Romero et C. Sanchez, « Hybrid Materials, Functional Applications. An Introduction », In *Functional Hybrid Materials*, vol 5, n° 13, p. 1-14. 2005. doi/abs/10.1002/3527602372.ch1.
- [93] A. Houel, « Revêtements polyesters hybrides organiques-inorganiques par voie sol-gel », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France. 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00821407>.
- [94] O. Boubekka, « Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides "Organique-inorganique" », Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie. 2011. <https://bu.umc.edu.dz/theses/physique/BOU6065>.
- [95] D. A. Sánchez-Téllez, L. Téllez-Jurado, et L. M. Rodríguez-Lorenzo, « Is your polymer smart enough? Better, make a hybrid! », Chapter 14. *Department of Engineering in Metalurgy and Materials, Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE, Mexico City, Mexico*. p. 22, may. 2019. <http://hdl.handle.net/10261/196237>.
- [96] P. Shende, D. Desai, et R. S. Gaud, « Hybrid Nanosponges », in *Nanosponges*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 173-192. Feb 2019. <https://doi.org/10.1002/9783527341009.ch6>.
- [97] C. Bossard, « Elaboration et caractérisation d'un hybride organominéral à base de polycaprolactone et de bioverre sous forme de mousse macroporeuse pour la régénération osseuse », Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, France. 2018. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02128441>.
- [98] A. Singh, N. Verma, et K. Kumar, « Chapter 2 - Hybrid composites: a revolutionary trend in biomedical engineering », *ACS Omega*, vol 5, p 3397-3404, 2020. <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b03633>.
- [99] M. Robin, « Contribution to the study of the adhesion of layer-on-substrate structures by Rayleigh modes generated and detected by laser sources », Thèse de doctorat, Université

- de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, France. 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02316995>.
- [100] H. Slimi, « Élaboration et caractérisation de couches minces co-dopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université de Sfax, Tunisie. 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02381224>.
- [101] H. Hajjaji, « Nanosondes fluorescentes pour l'exploration des pressions et des températures dans les films lubrifiants », INSA de Lyon, France. 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01175854>.
- [102] M. Sahli, « Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène », Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri de Constantine, Algérie, 2015. <https://theses.hal.science/tel-01505959>.
- [103] S. Fadloun, « Etude d'un procédé de dépôt de cuivre par MOCVD pour la réalisation de vias traversants à fort facteur de forme pour l'intégration 3D ». Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2016. <https://theses.hal.science/tel-02475687>.
- [104] A. Crisbasan, « Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO₂ », Thèse de doctorat, Université Bourgogne Franche-Comté, France. 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01877921>.
- [105] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair *et al.*, « Anti-reflective coatings : A critical, in-depth review », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 10, p. 3779-3804, sept. 2011, doi: [10.1039/C1EE01297E](https://doi.org/10.1039/C1EE01297E).
- [106] Y. Ghalmi, « Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) : application en photovoltaïques », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie. 2019. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3490>.
- [107] M. Atoui « Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde de titane par procédé sol-gel pour des applications en photonique ». Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, Algérie, 2017.
- [108] M. Hamidouche, N. Khennafi-Benghalem, S. Jacomet *et al.*, « Study of Ni₆₃-Co₃₇ nanocrystalline electrodeposited alloy as anti-wear coating on mild steel substrate », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 12, p. 126557, nov. 2019, doi: [10.1088/2053-1591/ab580f](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab580f).
- [109] B. Stéphane, « Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères méthacrylate », Thèse de doctorat, INSA de Lyon. 353, 2004. <http://csidoc.insa-lyon.fr/these/2004/bizet/folio>.
- [110] A. E. Amooghin, H. Sanaepur, M. Omidkhan *et al.*, « “Ship-in-a-bottle”, a new synthesis strategy for preparing novel hybrid host-guest nanocomposites for highly selective membrane gas separation », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 4, p. 1751-1771, janv. 2018, doi: [10.1039/C7TA08081F](https://doi.org/10.1039/C7TA08081F).
- [111] V. Asadi, R. Kardanpour, S. Tangestaninejad *et al.*, « Novel bovine carbonic anhydrase encapsulated in a metal-organic framework: a new platform for biomimetic sequestration of CO₂ », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 49, p. 28460-28469, 2019, doi: [10.1039/C9RA04603H](https://doi.org/10.1039/C9RA04603H).
- [112] Y. Si, Z. Sun, L. Huang *et al.*, « A “ship-in-a-bottle” strategy to fabricate highly crystallized nanoporous graphitic C₃N₄ microspheres under pressurized conditions », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 15, p. 8952-8959, avr. 2019, doi: [10.1039/C9TA00151D](https://doi.org/10.1039/C9TA00151D).
- [113] R. V. Maligal-Ganesh, C. Xiao, T.W. Goh *et al.*, « A Ship-in-a-Bottle Strategy To Synthesize Encapsulated Intermetallic Nanoparticle Catalysts: Exemplified for Furfural

- Hydrogenation », *ACS Catal.*, vol. 6, n° 3, p. 1754-1763, mars 2016, doi: [10.1021/acscatal.5b02281](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02281).
- [114] J. Prehl et C. Huster, « Morphology on Reaction Mechanism Dependency for Twin Polymerization », *Polymers*, vol. 11, n° 5, mai 2019, doi: [10.3390/polym11050878](https://doi.org/10.3390/polym11050878).
- [115] T. Ebert, A. Seifert, et S. Spange, « Twin Polymerization—a New Principle for Hybrid Material Synthesis », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 36, n° 18, p. 1623-1639, 2015, doi: [10.1002/marc.201500182](https://doi.org/10.1002/marc.201500182).
- [116] M. Birkner, K. Schreiter, K. Trommler *et al.*, « Ternary hybrid material formation by twin polymerization coupled with the bis-epoxide/amine step growth polymerization », *Polymer*, vol. 121, p. 38-45, juill. 2017, doi: [10.1016/j.polymer.2017.06.015](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.06.015).
- [117] J. Prehl et C. Huster « Morphology on Reaction Mechanism Dependency for Twin Polymerization », *polymers*, vol. 11, n° 878, may. 2019, doi:[10.3390/polym11050878](https://doi.org/10.3390/polym11050878).
- [118] B. Costille, « Nanostructuration par séparation de phases et cristallisation à faible température dans des oxydes amorphes massifs élaborés par voie sol-gel », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France. 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02335159>.
- [119] N. Halttunen, « Nouvelle approche dans l'élaboration de cellules photovoltaïques : réseaux interpénétrés hybrides oxyde-polymère pour hétérojonctions p,n en volume », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France. 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01613693>.
- [120] M. Guillot-Chicha, « Utilisation des silanes en dentisterie restauratrice », These de doctorat, Université Aix-Marseille, France. 2020. <https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02477897>.
- [121] A. Caumont-Potdevin, « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France. 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00718049>.
- [122] W. Hamd, « Elaboration par voie sol-gel et étude microstructurale de gels et de couches minces de SnO₂ », Thèse de doctorat, Université de limoges, France. 2009. <https://www.theses.fr/2009LIMO4056>.
- [123] I. Artaki, T. W. Zerda, et J. Jonas, « Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 81, n° 3, p. 381-395, mai 1986, doi: [10.1016/0022-3093\(86\)90504-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(86)90504-1).
- [124] C. J. Brinker et G. W. Scherer, « Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing », *Academic Press*, 1990. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-22386-5>.
- [125] T. Premkumar et K. E. Geckeler, « Graphene–DNA hybrid materials: Assembly, applications, and prospects », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, n° 4, p. 515-529, avr. 2012, doi: [10.1016/j.progpolymsci.2011.08.003](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.08.003).
- [126] L. Yin, W. Yixian, H. Congcong *et al.*, « Self-assembly of disordered hard carbon/graphene hybrid for sodium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 305, p. 156-160, févr. 2016, doi: [10.1016/j.jpowsour.2015.11.076](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.076).
- [127] L. Lin, Z. Jincan, S. Haisheng *et al.*, « Towards super-clean graphene », *Nat. Commun.*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, avr. 2019, doi: [10.1038/s41467-019-09565-4](https://doi.org/10.1038/s41467-019-09565-4).
- [128] N. Naseeb, A. A. Mohammed, T. Laoui *et al.*, « A Novel PAN-GO-SiO₂ Hybrid Membrane for Separating Oil and Water from Emulsified Mixture », *Mater. Basel Switz.*, vol. 12, n° 2, janv. 2019, doi: [10.3390/ma12020212](https://doi.org/10.3390/ma12020212).

- [129] R. Dong, L. Wang, J. Zhu, L. Liu, et Y. Qian, « A novel SiO₂–GO/acrylic resin nanocomposite: fabrication, characterization and properties », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 8, p. 551, juill. 2019, doi: [10.1007/s00339-019-2847-7](https://doi.org/10.1007/s00339-019-2847-7).
- [130] S. A. Haddadi, A. R. S. Abadi, A. Kheradmand *et al.*, « SiO₂-covered graphene oxide nanohybrids for in situ preparation of UHMWPE/GO(SiO₂) nanocomposites with superior mechanical and tribological properties », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, n° 31, p. 47796, août 2019, doi: [10.1002/app.47796](https://doi.org/10.1002/app.47796).
- [131] G. Wu, L. Ma, L. Liu *et al.*, « Preparation of SiO₂–GO hybrid nanoparticles and the thermal properties of methylphenylsilicone resins/SiO₂–GO nanocomposites », *Thermochim. Acta*, vol. 613, p. 77–86, août 2015, doi: [10.1016/j.tca.2015.05.026](https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.026).
- [132] M. Sadroddini et M. Razzaghi-Kashani, « Silica-decorated reduced graphene oxide (SiO₂@rGO) as hybrid fillers for enhanced dielectric and actuation behavior of polydimethylsiloxane composites », *Smart Mater. Struct.*, vol. 29, n° 1, p. 015028, déc. 2019, doi: [10.1088/1361-665X/ab57e8](https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab57e8).
- [133] H. Xu, P. Wu, C. Liao *et al.*, « Controlling the morphology and optoelectronic properties of graphene hybrid materials by porphyrin interactions », *Chem. Commun.*, vol. 50, n° 64, p. 8951, juin 2014, doi: [10.1039/C4CC03458A](https://doi.org/10.1039/C4CC03458A).
- [134] H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, A. Contreras-Cid *et al.*, « Influence of the morphology of carbon nanostructures on the piezoresistivity of hybrid natural rubber nanocomposites », *Compos. Part B Eng.*, vol. 109, p. 147–154, janv. 2017, doi: [10.1016/j.compositesb.2016.10.057](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.057).
- [135] J. R. Potts, O. Shankar, L. Du *et al.*, « Processing–Morphology–Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide/Natural Rubber Nanocomposites », *Macromolecules*, vol. 45, n° 15, p. 6045–6055, août 2012, doi: [10.1021/ma300706k](https://doi.org/10.1021/ma300706k).
- [136] J.-F. Su, W. Xin-Yu, H. Shan *et al.*, « Preparation and physicochemical properties of microcapsules containing phase-change material with graphene/organic hybrid structure shells », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 45, p. 23937–23951, nov. 2017, doi: [10.1039/C7TA06980D](https://doi.org/10.1039/C7TA06980D).
- [137] Z. Chen, J. Wang, F. Yu *et al.*, « Preparation and properties of graphene oxide-modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 21, p. 11624–11630, mai 2015, doi: [10.1039/C5TA01852H](https://doi.org/10.1039/C5TA01852H).
- [138] K. Kosowska, P. Domalik-Pyzik, M. Nocuń *et al.*, « Chitosan and graphene oxide/reduced graphene oxide hybrid nanocomposites – Evaluation of physicochemical properties », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 216, p. 28–36, sept. 2018, doi: [10.1016/j.matchemphys.2018.05.076](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.076).
- [139] A. Yangui, « Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche », Thèse de doctorat, Université de Sfax, Tunisie. 2016. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01468801>.
- [140] Y. Hwang, C. Junhee, K. Ji-Weon *et al.*, « Ag-fiber/graphene hybrid electrodes for highly flexible and transparent optoelectronic devices », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 5117, déc. 2020, doi: [10.1038/s41598-020-62056-1](https://doi.org/10.1038/s41598-020-62056-1).
- [141] A. Qurashi, K. S. Subrahmanyam, et P. Kumar, « Nanofiller graphene–ZnO hybrid nanoarchitecture: optical, electrical and optoelectronic investigation », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 45, p. 11959–11964, nov. 2015, doi: [10.1039/C5TC02729B](https://doi.org/10.1039/C5TC02729B).

- [142] C. Bessagnet, « Composite hybride à matrice polymère PEKK - Niobate de sodium - graphène ou noir de carbone, pour un amortissement vibratoire passif par transduction-dissipation locale, à finalité aéronautique et spatiale », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, France. 2017. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02009770>.
- [143] B. Banerjee, « Rubber Nanocomposites and Nanotextiles : Perspectives in Automobile Technologies»,. Berlin ; Boston: De Gruyter, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783110643879>.
- [144] N. SreeHarsha, M. Rahul, A-D Bandar E *et al.*, « Graphene-based hybrid nanoparticle of doxorubicin for cancer chemotherapy », *Int. J. Nanomedicine*, vol. Volume 14, p. 7419 -7429, sept. 2019, doi: 10.2147/IJN.S211224.
- [145] S. Chen, C. Weiwei , P. Richard D *et al.*, « Synthesis and Characterization of Large-Area Graphene and Graphite Films on Commercial Cu–Ni Alloy Foils », *Nano Lett.*, vol. 11, n° 9, p. 3519- 3525, sept. 2011, doi: 10.1021/nl201699j.
- [146] N. R. Chodankar, A. K. Nanjundan, D. Losic *et al.*, « Graphene and molybdenum disulphide hybrids for energy applications: an update », *Mater. Today Adv.*, vol. 6, p. 100053, juin 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100053.
- [147] G. Santamaría-Juárez, E. Gómez-Barojas, E. Quiroga-González *et al.*, « Safer modified Hummers’ method for the synthesis of graphene oxide with high quality and high yield », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 12, p. 125631, janv. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab4cbf.
- [148] A. Bouibed, R. Doufnoune, et M. Ponçot, « An easy and innovative one-step *in situ* synthesis strategy of silica nanoparticles decorated by graphene oxide particles through covalent linkages », *Mater. Res. Express*, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6800.
- [149] C. Li, X. Chen, L. Shen *et al.*, « Revisiting the Oxidation of Graphite: Reaction Mechanism, Chemical Stability, and Structure Self-Regulation », *ACS Omega*, vol. 5, n° 7, p. 3397-3404, févr. 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03633.
- [150] A. Lerf, H. He, M. Forster *et al.*, « Structure of Graphite Oxide Revisited », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, n° 23, p. 4477-4482, juin 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [151] A. M. Dimiev et J. M. Tour, « Mechanism of Graphene Oxide Formation », *ACS Nano*, vol. 8, n° 3, p. 3060-3068, mars 2014, doi: 10.1021/nm500606a.
- [152] J. Chen, Y. Zhang, M. Zhang *et al.*, « Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups », *Chem. Sci.*, vol. 7, n° 3, p. 1874-1881, févr. 2016, doi: 10.1039/C5SC03828F.
- [153] A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany *et al.*, « Pristine Graphite Oxide », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 5, p. 2815-2822, févr. 2012, doi: 10.1021/ja211531y.
- [154] H.-P. Boehm, « Graphene—How a Laboratory Curiosity Suddenly Became Extremely Interesting », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, n° 49, p. 9332-9335, 2010, doi: 10.1002/anie.201004096.
- [155] M. Lojka, B. Lochman, O. Jankovský *et al.*, « Synthesis, Composition, and Properties of Partially Oxidized Graphite Oxides », *Materials*, vol. 12, n° 15, p. 2367, juill. 2019, doi: 10.3390/ma12152367.
- [156] W. K. Park, Y. Yoon, S.Y. Choi *et al.*, « High-efficiency exfoliation of large-area monolayer graphene oxide with controlled dimension », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 16414, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16649-y.
- [157] Scapa R41 industriel, « Fiche technique resine epoxide bi-composant ». <https://www.scapaindustrial.com/products/product-details/GenerateTDS/R41/FR/>.

- [158] B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, M. H. M. Moghadam *et al.*, « Impact of size-controlled p-phenylenediamine (PPDA)-functionalized graphene oxide nanosheets on the GO-PPDA/Epoxy anti-corrosion, interfacial interactions and mechanical properties enhancement: Experimental and quantum mechanics investigations », *Chem. Eng. J.*, vol. 335, p. 737-755, mars 2018, doi: [10.1016/j.cej.2017.11.019](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.019).
- [159] A. Gratien, « Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques », Thèse de doctorat, Université Paris 12 - Val de Marne, France. 2008. <https://theses.hal.science/tel-00846616/>.
- [160] H. Ben Mansour, « Etude du comportement à la corrosion des armatures tendues dans le béton contaminé par des ions chlorure : Effet anticorrosif d'un inhibiteur à base de phosphates », Thèse de doctorat, INSA Lyon, France. 2018. <https://www.theses.fr/2018LYSEI085>.
- [161] N. Varol, « Advanced thermal analysis and transport properties of stereocomplex polylactide », Thèse de doctorat, Université de Normandie, France. 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02272914>.
- [162] L. Givelet « Détection et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane dans les aliments par AF₄-ICP-MS et Sp-ICP-MS ». Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, France. 2019. <https://theses.hal.science/tel-02309590>.
- [163] C. Laboulle. « Granulométrie et exemples d'impacts en fabrication ». Thèse de doctorat. Université de Lille 2, France. 2012. <http://pharmacie.univ-lille2.fr>.
- [164] M. Ascencio, P. Collinet, M. Cosson *et al.*, « Place et intérêt de la microscopie confocale en gynécologie », *Jde Gynéco Obsté et Biolode la Repro*, vol. 37, n° 1. p 64-71, Mai 2008. <https://data.revues/03682315/00370001/0700381X/>.
- [165] H. Derfouf-Talbi. « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M ». Université abou-bekr belkaid - Tlemcen, Algérie. 2019. <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/15191>.
- [166] C. Gabrielli, M. Keddam, et H. Takenouti, « Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion », *Matér. Tech.*, vol. 95, p. 385-395, 2007, doi: [10.1051/mattech:2008035](https://doi.org/10.1051/mattech:2008035).
- [167] Q. Hatte, « Influence des conditions de mise en œuvre sur les propriétés de revêtements protecteurs », Thèse de doctorat, Université de Nantes à Saint-Nazaire, France. 2019. <https://theses.hal.science/tel-02136740>.
- [168] N. Boudieb, « Evaluation Des Performances Des Peintures Par Des Techniques Electrochimiques ». Mémoire, Université M'Hamed Bouguerra– Boumerdes, Algérie, 2008. <https://www.theses-algerie.com/2369798203743857/>.
- [169] A. M. A. Mohamed, A. M. Abdullah, et N. A. Younan, « Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review », *Arab. J. Chem.*, vol. 8, n° 6, p. 749-765, nov. 2015, doi: [10.1016/j.arabjc.2014.03.006](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.006).
- [170] Y. Xue, « Voie innovante pour la nano micro texturation de surfaces métalliques à base d'assemblage de nanoparticules d' Au : application superhydrophobe », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France. 2015. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127065>.
- [171] P. Arnaud. « Etude expérimentale et numérique de l'usure et de son influence sur les mécanismes de fissuration en fretting et fretting fatigue ». Thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, France. 2018. <https://www.theses.fr/235391182>.

- [172] S. Kuiry, « Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings », *Mater sci*, p 36, 2012.
- [173] G. Berthout et N. X. Randall, « Frottement, usure et lubrification », *L'expertise technique et scientifique de référence*, sept 2017. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/surfaces-42463210/tests-de-rayure-tri150/>.
- [174] D. Smail, « Matériaux Nanostructurés : synthèse, caractérisation et étude de quelques systèmes de nanocomposites hybrides polymères-montmorillonite », Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS - Sétif 1, Algérie. 2019. <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/3484>.
- [175] Y. Ma, D Di, Z, Yu *et al.*, « Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 360, p. 936-945, janv. 2016, doi: [10.1016/j.apsusc.2015.11.088](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.088).
- [176] P.V. Kumar, N. M. Bardhan, S. Tongay *et al.*, « Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation », *Natu Chem*, vol 6, p 151–158, Feb 2014. <https://doi.org/10.1038/nchem.1820>.
- [177] M. K. Rabchinskii, A. T. Dideikin, M. V. Baidakova *et al.*, « Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, sept. 2018, doi: [10.1038/s41598-018-32488-x](https://doi.org/10.1038/s41598-018-32488-x).
- [178] B. Fan, H. Guo, J, Shi *et al.*, « Facile One-Pot Preparation of Silver/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Cancer Photodynamic and Photothermal Therapy », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, n° 7, p. 7049-7054, juill. 2016, doi: [10.1166/jnn.2016.11327](https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11327).
- [179] Q. T. Ain, A. Al-Modlej, A. Alshammari *et al.*, « Effect of solvents on optical band gap of silicon-doped graphene oxide », *Mater. Res. Express*, vol. 5, n° 3, p. 035017, mars 2018, doi: [10.1088/2053-1591/aab239](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab239).
- [180] J. Q. Dalagan et E. P. Enriquez, « One-step synthesis of mesoporous silica-graphene composites by simultaneous hydrothermal coupling and reduction of graphene oxide », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 37, n° 3, p. 589-595, mai 2014, doi: [10.1007/s12034-014-0661-6](https://doi.org/10.1007/s12034-014-0661-6).
- [181] R. Doufnoune et N. Haddaoui, « Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites », *J. Polym. Res.*, vol. 24, n° 9, p. 138, août 2017, doi: [10.1007/s10965-017-1302-8](https://doi.org/10.1007/s10965-017-1302-8).
- [182] S. Verma et R. K. Dutta, « A facile method of synthesizing ammonia modified graphene oxide for efficient removal of uranyl ions from aqueous medium », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 94, p. 77192-77203, sept. 2015, doi: [10.1039/C5RA10555B](https://doi.org/10.1039/C5RA10555B).
- [183] R. Rattana, S. Chaiyakun, N. Witit-anun *et al.*, « Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets », *Procedia Eng.*, vol. 32, p. 759-764, janv. 2012, doi: [10.1016/j.proeng.2012.02.009](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.009).
- [184] H. Yan, L. Jiang, X. Xu *et al.*, « Ultrastrong composite film of Chitosan and silica-coated graphene oxide sheets », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, p. 936-943, nov. 2017, doi: [10.1016/j.ijbiomac.2017.07.003](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.003).
- [185] N. Parhizkar, T. Shahrabi, et B. Ramezanzadeh, « A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film », *Corros. Sci.*, vol. 123, p. 55-75, juill. 2017, doi: [10.1016/j.corsci.2017.04.011](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.011).

- [186] Suchhanda. S. Swain, L. Unnikrishnan *et al.*, « Synthesis and characterization of surface-functionalized mesoporous graphene nanohybrid », *Appl. Nanosci.*, vol. 9, n° 7, p. 1531-1552, oct. 2019, doi: [10.1007/s13204-019-00963-0](https://doi.org/10.1007/s13204-019-00963-0).
- [187] U. E. Ozcan, F. Karabork, S. Yazman *et al.*, « Effect of Silica/Graphene Nanohybrid Particles on the Mechanical Properties of Epoxy Coatings », *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 44, n° 6, p. 5723-5731, juin 2019, doi: [10.1007/s13369-019-03724-x](https://doi.org/10.1007/s13369-019-03724-x).
- [188] R. Siburian, H. Sihotang, S. L. Raja *et al.*, « New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets », *Orient. J. Chem.*, vol. 34, n° 1, p. 182-187, févr. 2018. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340120>.
- [189] A. Kaniyoor, T. T. Baby, T. Arockiadoss *et al.*, « Wrinkled Graphenes: A Study on the Effects of Synthesis Parameters on Exfoliation-Reduction of Graphite Oxide », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 36, p. 17660-17669, sept. 2011, doi: [10.1021/jp204039k](https://doi.org/10.1021/jp204039k).
- [190] W. L. Zhang et H. J. Choi, « Silica-Graphene Oxide Hybrid Composite Particles and Their Electroresponsive Characteristics », *Langmuir*, vol. 28, n° 17, p. 7055-7062, mai 2012, doi: [10.1021/la3009283](https://doi.org/10.1021/la3009283).
- [191] G. Yi, B. Xing, H. Zeng *et al.*, « One-Step Synthesis of Hierarchical Micro-Mesoporous SiO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Adsorption of Aqueous Cr(VI) », *Journal of Nanomaterials*, juill. 24, 2017. doi: <https://doi.org/10.1155/2017/6286549>.
- [192] J. Amaro-Gahete, A. Benítez, R. Otero *et al.*, « A Comparative Study of Particle Size Distribution of Graphene Nanosheets Synthesized by an Ultrasound-Assisted Method », *Nanomater. Basel Switz.*, vol. 9, n° 2, janv. 2019, doi: [10.3390/nano9020152](https://doi.org/10.3390/nano9020152).
- [193] J. Dufils, « Élaboration d'un composite DLC-PEEK texturé par laser femtoseconde et caractérisation de ses propriétés mécaniques et tribologiques », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France. 2018. <https://theses.hal.science/tel-01689739>.
- [194] A. Reserbat-Plantey, « Nanosystèmes graphitiques : cavités optiques ajustables et détection spectrale des contraintes dans un nanorésonateur mécanique », Thèse de doctorat, UJF - Université Joseph Fourier - Grenoble 1, France. 2012. <https://theses.hal.science/tel-01099273>.
- [195] H. Ferreira, G. Poma, D. R. Acosta *et al.*, « Laser power influence on Raman spectra of multilayer graphene, multilayer graphene oxide and reduced multilayer graphene oxide », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1143, p. 012020, déc. 2018, doi: [10.1088/1742-6596/1143/1/012020](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1143/1/012020).
- [196] I. Kondratowicz, K. Żelechowska, D. Majdecka *et al.*, « Synthesis and modification of reduced graphene oxide aerogels for biofuel cell applications », *Mater. Sci.-Pol.*, vol. 33, n° 2, p. 292-300, juin 2015, doi: [10.1515/msp-2015-0042](https://doi.org/10.1515/msp-2015-0042).
- [197] L. Kou et C. Gao, « Making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids as general building blocks for large-area superhydrophilic coatings », *Nanoscale*, vol. 3, n° 2, p. 519-528, févr. 2011, doi: [10.1039/C0NR00609B](https://doi.org/10.1039/C0NR00609B).
- [198] N. Ning, M. Wang, J. Zhang *et al.*, « Simultaneously improved actuated performance and mechanical strength of silicone elastomer by reduced graphene oxide encapsulated silicon dioxide », *Int. J. Smart Nano Mater.*, vol. 6, n° 4, p. 251-267, oct. 2015, doi: [10.1080/19475411.2015.1130757](https://doi.org/10.1080/19475411.2015.1130757).
- [199] S. Pourhashem, M. R. Vaezi, et A. Rashidi, « Investigating the effect of SiO₂-graphene oxide hybrid as inorganic nanofiller on corrosion protection properties of epoxy coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 311, p. 282-294, févr. 2017, doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.01.013](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.013).

- [200] K.-H. Hung, C.-H. Chan, et H.-W. Wang, « Flexible TCO-free counter electrode for dye-sensitized solar cells using graphene nanosheets from a Ti–Ti(III) acid solution », *Renew. Energy*, vol. 66, p. 150-158, juin 2014, doi: [10.1016/j.renene.2013.12.001](https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.001).
- [201] P. B. Arthi G et L. Bd, « A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial », *J. Nanomedicine Nanotechnol.*, vol. 06, n° 01, 2015, doi: [10.4172/2157-7439.1000253](https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253).
- [202] J. Li, J. Cui, J. Yang *et al.*, « Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection », *Prog. Org. Coat.*, vol. 99, p. 443-451, oct. 2016, doi: [10.1016/j.porgcoat.2016.07.008](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.008).
- [203] I. Jung, M. Pelton, R. Piner *et al.*, « Simple Approach for High-Contrast Optical Imaging and Characterization of Graphene-Based Sheets », *Nano Lett.*, vol. 7, n° 12, p. 3569-3575, déc. 2007, doi: [10.1021/nl0714177](https://doi.org/10.1021/nl0714177).
- [204] K. S. Kumar, S. Sanyadanam, et P. Paik, « Dangling ultrafine nano silica on graphene oxide to form hybrid nanocomposite: enhancement of dielectric properties », *Mater. Res. Express*, vol. 3, n° 5, p. 055019, mai 2016, doi: [10.1088/2053-1591/3/5/055019](https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/5/055019).
- [205] S. Gurunathan, J. W. Han, et J.-H. Kim, « Green chemistry approach for the synthesis of biocompatible graphene », *Int. J. Nanomedicine*, vol. 8, p. 2719-2732, 2013, doi: [10.2147/IJN.S45174](https://doi.org/10.2147/IJN.S45174).
- [206] D. Sun, S. Kang, C. Liu *et al.*, « Effect of Zeta Potential and Particle Size on the Stability of SiO₂ Nanospheres as Carrier for Ultrasound Imaging Contrast Agents », *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 8520-8529, oct. 2016, doi: [10.20964/2016.10.30](https://doi.org/10.20964/2016.10.30).
- [207] W. A. Talavera-Pech, A. Esparza-Ruiz, P. Quintana-Owen *et al.*, « Effects of different amounts of APTES on physicochemical and structural properties of amino-functionalized MCM-41-MSNs », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 80, n° 3, p. 697-708, déc. 2016, doi: [10.1007/s10971-016-4163-4](https://doi.org/10.1007/s10971-016-4163-4).
- [208] M. J. Li, C. M. Liu, H. B. Cao *et al.*, « Surface Charge Research of Graphene Oxide, Chemically Reduced Graphene Oxide and Thermally Exfoliated Graphene Oxide », *Advan Mater Res*, vol 716, p 127-131, July 2013. doi: [10.4028/www.scientific.net](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net).
- [209] E. Ç. Salihi, J. Wang, D. J. L. Coleman, et L. Šiller, « Enhanced removal of nickel(II) ions from aqueous solutions by SDS-functionalized graphene oxide », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, n° 8, p. 1317-1327, mai 2016, doi: [10.1080/01496395.2016.1162172](https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1162172).
- [210] R. Sadri, K.Z. Kamali, M. Hosseini *et al.*, « Experimental study on thermo-physical and rheological properties of stable and green reduced graphene oxide nanofluids: Hydrothermal assisted technique », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 9, p. 1302-1310, sept. 2017, doi: [10.1080/01932691.2016.1234387](https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1234387).
- [211] W. Xiao, Y. Zhang, et B. Liu, « Raspberry-like SiO₂@Reduced Graphene Oxide@AgNP Composite Microspheres with High Aqueous Dispersity and Excellent Catalytic Activity », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 11, p. 6041-6046, mars 2015, doi: [10.1021/acsami.5b00296](https://doi.org/10.1021/acsami.5b00296).
- [212] F.-L. Jin, X. Li, et S.-J. Park, « Synthesis and application of epoxy resins: A review », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, p. 1-11, sept. 2015, doi: [10.1016/j.jiec.2015.03.026](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026).
- [213] A. Kausar, I. Rafique, Z. Anwar *et al.*, « Perspectives of Epoxy/Graphene Oxide Composite: Significant Features and Technical Applications », *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, n° 7, p. 704-722, mai 2016, doi: [10.1080/03602559.2015.1098700](https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098700).

- [214] S. I. Abdullah et M. N. M. Ansari, « Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites », *HBRC J.*, vol. 11, n° 2, p. 151-156, août 2015, doi: [10.1016/j.hbrcj.2014.06.001](https://doi.org/10.1016/j.hbrcj.2014.06.001).
- [215] H. Yuan, F. Qi, N. Zhao *et al.*, « Graphene Oxide Decorated with Titanium Nanoparticles to Reinforce the Anti-Corrosion Performance of Epoxy Coating ». *Coatings*, vol 10, n° 2, Janu 2020, <https://doi.org/10.3390/coatings10020129>.
- [216] C. Feng, L. Zhu¹, Y. Cao *et al.*, « Performance of coating based on APTMS/GO/Epoxy composite for corrosion protection of steel », *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 8827-8837, sept. 2018, doi: [10.20964/2018.09.27](https://doi.org/10.20964/2018.09.27).
- [217] F. Xu, C. Wang, D. Li, *et al.*, « Preparation of modified epoxy-SiO₂ hybrid materials and their application in the stone protection », *Prog. Org. Coat.*, vol. 81, p. 58-65, avr. 2015, doi: [10.1016/j.porgcoat.2014.12.017](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.12.017).
- [218] M. Qian, A. M. Soutar, X. H. Tan, *et al.*, « Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 17, p. 5237-5242, juill. 2009, doi: [10.1016/j.tsf.2009.03.114](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.114).
- [219] J. Hong, C. Liu, X. Deng, *et al.*, « Enhanced tribological properties in core-shell structured SiO₂@GO hybrid fillers for epoxy nanocomposites », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 92, p. 89221-89230, sept. 2016, doi: [10.1039/C6RA18207K](https://doi.org/10.1039/C6RA18207K).
- [220] C. Zhou, R. Li, W. Luo *et al.*, « The preparation and properties study of polydimethylsiloxane-based coatings modified by epoxy resin », *J. Polym. Res.*, vol. 23, n° 1, p. 14, janv. 2016, doi: [10.1007/s10965-015-0903-3](https://doi.org/10.1007/s10965-015-0903-3).
- [221] M. A. M. Rahmathullah, A. Jeyarajasingam, B. Merritt, *et al.*, « Room Temperature Ionic Liquids as Thermally Latent Initiators for Polymerization of Epoxy Resins », *Macromolecules*, vol. 42, n° 9, p. 3219-3221, mai 2009, doi: [10.1021/ma802669k](https://doi.org/10.1021/ma802669k).
- [222] W. A. Tanvir, D. S. Sriya, I. Fahmida, *et al.*, « High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites with Enhanced Mechanical and Electrical Properties », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 298, n° 3, p. 339-347, July 2013. <https://doi.org/10.1002/mame.201200043>.
- [223] B. Ramezanzadeh, M. Rostami, et S. Niroumandrad, « Enhancement of the physical/mechanical properties of an epoxy composite by addition of aluminum nanoparticles through modification with cerium oxides and functionalization by SiO₂-NH₂ thin films », *Prog. Org. Coat.*, vol. 112, p. 244-253, nov. 2017, doi: [10.1016/j.porgcoat.2017.07.005](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.005).
- [224] J.-P. Deville et A. Cornet, « Physique et Ingénierie des Surfaces », Book, *EDP Sciences*, janv 1998. https://books.google.fr/books?id=OhqMmtN_hJoC.
- [225] M. M. Shokrieh, M. R. Hosseinkhani, M. R. Naimi-Jamal *et al.*, « Nanoindentation and nanoscratch investigations on graphene-based nanocomposites », *Polym. Test.*, vol. 32, n° 1, p. 45-51, févr. 2013, doi: [10.1016/j.polymertesting.2012.09.001](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.09.001).
- [226] M. Sangermano, M. Messori, M. M. Galleco *et al.*, « Scratch resistant tough nanocomposite epoxy coatings based on hyperbranched polyesters », *Polymer*, vol. 50, n° 24, p. 5647-5652, nov. 2009, doi: [10.1016/j.polymer.2009.10.009](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.009).
- [227] O. Becker, R. Varley, et G. Simon, « Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins », *Polymer*, vol. 43, n° 16, p. 4365-4373, juill. 2002, doi: [10.1016/S0032-3861\(02\)00269-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00269-0).

- [228] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo *et al.*, « Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 3, p. 237-245, Oct 2009. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.048>.
- [229] U.K. Chatterjee, S.K. Bose, S.K. Roy *et al.*, « Environmental Degradation of Metals: Corrosion Technology Series/14 », Book, *Routledge & CRC Press*. 2001.
- [230] H. Di, Z. Yu, Y. Ma *et al.*, « Graphene oxide decorated with Fe₃O₄ nanoparticles with advanced anticorrosive properties of epoxy coatings », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 64, p. 244-251, juill. 2016, doi: [10.1016/j.jtice.2016.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.002).
- [231] K. Cai, H. Zuo, S. Luo *et al.*, « Preparation of polyaniline/graphene composites with excellent anti-corrosion properties and their application in waterborne polyurethane anticorrosive coatings », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 98, p. 95965-95972, oct. 2016, doi: [10.1039/C6RA19618G](https://doi.org/10.1039/C6RA19618G).
- [232] K.-Y. Huang, C.-J. Weng, S.-Y. Lin *et al.*, « Preparation and anticorrosive properties of hybrid coatings based on epoxy-silica hybrid materials », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, n° 4, p. 1933-1942, 2009, doi: [10.1002/app.29302](https://doi.org/10.1002/app.29302).
- [233] J. Jang *et al.*, K. Kim, « Corrosion protection of epoxy-coated steel using different silane coupling agents », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 71, n° 4, p. 585-593, 1999, doi: [10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990124\)71:4<585::AID-APP10>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990124)71:4<585::AID-APP10>3.0.CO;2-D).
- [234] H. Zheng, Y. Shao, Y. Wang *et al.*, « Reinforcing the corrosion protection property of epoxy coating by using graphene oxide-poly(urea-formaldehyde) composites », *Corros. Sci.*, vol. 123, p. 267-277, juill. 2017, doi: [10.1016/j.corsci.2017.04.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.019).
- [235] A. S. Oryshchenko *et al.*, Yu. L. Kuzmin, « Development of electrochemical cathodic protection against corrosion of ships, vessels, and offshore structures », *Inorg. Mater. Appl. Res.*, vol. 6, n° 6, p. 612-625, nov. 2015, doi: [10.1134/S207511331506012X](https://doi.org/10.1134/S207511331506012X).
- [236] D. Balgude *et al.*, A. Sabnis, « Sol-gel derived hybrid coatings as an environment friendly surface treatment for corrosion protection of metals and their alloys », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 64, n° 1, p. 124-134, oct. 2012, doi: [10.1007/s10971-012-2838-z](https://doi.org/10.1007/s10971-012-2838-z).
- [237] J. J. Fu, S. N. Li, L. H. Cao *et al.*, « l-Tryptophan as green corrosion inhibitor for low carbon steel in hydrochloric acid solution », *J. Mater. Sci.*, vol. 45, n° 4, p. 979-986, févr. 2010, doi: [10.1007/s10853-009-4028-0](https://doi.org/10.1007/s10853-009-4028-0).
- [238] H. Yun, J. Li, H.B. Chen *et al.*, « A study on the N-, S- and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, p. 6679-6685, août 2007, doi: [10.1016/j.electacta.2007.04.078](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.078).
- [239] T. T. Xuan-Hang, T. A. Truc, T. H. Nam *et al.*, « Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 16, p. 7408-7415, mai 2007, doi: [10.1016/j.surfcoat.2007.02.009](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.009).
- [240] S. Pourhashem, M. R. Vaezi, A. Rashidi *et al.*, « Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel », *Corros. Sci.*, vol. 115, p. 78-92, févr. 2017, doi: [10.1016/j.corsci.2016.11.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.008).
- [241] Z. Zhang, W. Zhang, D. Li *et al.*, « Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 16, n° 1, p. 2239-2251, janv. 2015, doi: [10.3390/ijms16012239](https://doi.org/10.3390/ijms16012239).
- [242] B. Nikpour, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh *et al.*, « Synthesis of graphene oxide nanosheets functionalized by green corrosion inhibitive compounds to fabricate a

- protective system », *Corros. Sci.*, vol. 127, p. 240-259, oct. 2017, doi: [10.1016/j.corsci.2017.08.029](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.029).
- [243] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen *et al.*, « Anticorrosive coatings: a review », *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 6, n° 2, p. 135-176, juin 2009, doi: [10.1007/s11998-008-9144-2](https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2).
- [244] A. Iakovlev, J. Ruzankina, S. Kascheev *et al.*, « Laser anti-corrosion treatment of metal surfaces », *Proceeding*, vol 10097, Feb 2017. <https://doi.org/10.1117/12.2249953>.
- [245] G. Tang, T. T. Ren, L. Ma *et al.*, « Corrosion resistance of a self-curing waterborne epoxy resin coating », *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 16, n° 3, p. 895-904, mai 2019, doi: [10.1007/s11998-018-00166-2](https://doi.org/10.1007/s11998-018-00166-2).
- [246] A. A. Razin, B. Ramezanzadeh, et H. Yari, « Detecting and estimating the extent of automotive coating delamination and damage indexes after stone chipping using electrochemical impedance spectroscopy », *Prog. Org. Coat.*, vol. 92, p. 95-109, mars 2016, doi: [10.1016/j.porgcoat.2015.11.023](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.023).
- [247] U. Rammelt et G. Reinhard, « Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals », *Prog. Org. Coat.*, vol. 21, n° 2, p. 205-226, déc. 1992, doi: [10.1016/0033-0655\(92\)87005-U](https://doi.org/10.1016/0033-0655(92)87005-U).
- [248] J. K. Saha, « Corrosion of Constructional Steels in Marine and Industrial Environment », Book, *Frontier Work in Atmospheric Corrosion*. Springer India, 2013.
- [249] T.-C. Huang Y. A. Su, T. C. Yeh *et al.*, « Advanced anticorrosive coatings prepared from electroactive epoxy-SiO₂ hybrid nanocomposite materials », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 17, p. 6142-6149, juill. 2011, doi: [10.1016/j.electacta.2011.04.053](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.053).
- [250] D. Chen, Q. Zhang, R. Ning *et al.*, « Surface modification of titanium hydride with epoxy resin by ultrasonic wave-assisted ball milling », *High Perform. Polym.*, vol. 28, n° 3, p. 281-287, avr. 2016, doi: [10.1177/0954008315578465](https://doi.org/10.1177/0954008315578465).
- [251] Y. H. Yu, Y. Y. Lin, C. H. Lin *et al.*, « High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties », *Polym. Chem.*, vol. 5, n° 2, p. 535-550, déc. 2013, doi: [10.1039/C3PY00825H](https://doi.org/10.1039/C3PY00825H).
- [252] S. Abaci et B. Nessark, « Characterization and corrosion protection properties of composite material (PANI+TiO₂) coatings on A304 stainless steel », *J. Coat. Technol. Res.*, 2014, doi: [10.1007/s11998-014-9611-x](https://doi.org/10.1007/s11998-014-9611-x).
- [253] D. W. Kang et H. W. Lee, « Study of Pitting Resistance of Duplex Stainless Steel Weldment Depending on the Si Content », *Int J Electrochem Sci*, vol. 9, p. 5864 - 5876, Aug 2014. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/91105864>.
- [254] W. Wu, J. Liu X. Li *et al.*, « Incorporation graphene into sprayed epoxy-polyamide coating on carbon steel: corrosion resistance properties », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 53, n° 8, p. 625-632, nov. 2018, doi: [10.1080/1478422X.2018.1521590](https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1521590).
- [255] B. Ramezanzadeh, M. Khazaei, A. Rajabi, G. Heidari, et D. Khazaei, « Corrosion Resistance and Cathodic Delamination of an Epoxy/Polyamide Coating on Milled Steel », *Corrosion*, vol. 70, n° 1, p. 56-65, août 2013, doi: [10.5006/1039](https://doi.org/10.5006/1039).
- [256] Poland et K. Szubert, « Corrosion Protection of Stainless Steel by Triethoxyoctylsilane and Tetraethoxysilane », *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 8256-8269, oct. 2016, doi: [10.20964/2016.10.05](https://doi.org/10.20964/2016.10.05).

- [257] R. B. Figueira, C. J. R. Silva, et E. V. Pereira, « Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress », *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 12, n° 1, p. 1-35, janv. 2015, doi: [10.1007/s11998-014-9595-6](https://doi.org/10.1007/s11998-014-9595-6).
- [258] E. V. Butyrskaya, L. S. Nechaeva, et S. A. Zapryagaev, « Theoretical study of the corrosion protection mechanism by carbon nanotubes », *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1090, p. 1-5, août 2016, doi: [10.1016/j.comptc.2016.05.012](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.05.012).
- [259] C. Wang, H. Wang, Y. Hu *et al.*, « Anti-Corrosive and Scale Inhibiting Polymer-Based Functional Coating with Internal and External Regulation of TiO₂ Whiskers », *Coatings*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, janv. 2018, doi: [10.3390/coatings8010029](https://doi.org/10.3390/coatings8010029).
- [260] W. Sun, L. Wang, T. Wu *et al.*, « Inhibited corrosion-promotion activity of graphene encapsulated in nanosized silicon oxide », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 32, p. 16843-16848, août 2015, doi: [10.1039/C5TA04236D](https://doi.org/10.1039/C5TA04236D).
- [261] M. Sahli, « Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. ». Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri de Constantine, Algérie. 2015. <https://theses.hal.science/tel-01505959>.
- [262] K. Friedrich, « Polymer composites for tribological applications », *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 1, n° 1, p. 3-39, oct. 2018, doi: [10.1016/j.aiepr.2018.05.001](https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2018.05.001).
- [263] M. T. Masood, E. L. Papadopoulou, J. A. Heredia-Guerrero *et al.*, « Graphene and polytetrafluoroethylene synergistically improve the tribological properties and adhesion of nylon 66 coatings », *Carbon*, vol. 123, p. 26-33, oct. 2017, doi: [10.1016/j.carbon.2017.07.026](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.026).
- [264] D. L. Burris, B. Boesl, G. R. Bourne *et al.*, « Polymeric Nanocomposites for Tribological Applications », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 292, n° 4, p. 387-402, 2007, doi: [10.1002/mame.200600416](https://doi.org/10.1002/mame.200600416).
- [265] Y. N. Kok, P. E. Hovsepian, Q. Luo *et al.*, « Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings », *Thin Solid Films*, vol. 475, n° 1-2, p. 219-226, mars 2005, doi: [10.1016/j.tsf.2004.08.042](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.042).

RESUME

Cette thèse vise à étudier les nouvelles stratégies de synthèse des matériaux hybrides organique-inorganique, ainsi d'étudier le comportement multiéchelle des revêtements prometteurs à base de polymère thermodurcissable, cette investigation est basé sur une étude fine et approfondie en utilisant des techniques appropriés pour comprendre les mécanismes réactionnels de la synthèse sol-gel, les réactions multicomposants, les interactions, les interfaces et les mécanismes de dégradation des surfaces revêtues.

Deux types de renforts lamellaires sur une échelle micro et nanométrique, des feuillets d'oxyde de graphène et des nanomatériaux hybrides à base de graphène ont été utilisés ici. Pour améliorer l'exfoliation, la stabilité, les interactions entre les nanorenforts et la matrice thermodurcissable, plusieurs voies de synthèse ont été explorées dans ce travail ; l'oxydation des renforts lamellaires, la fonctionnalisation et la greffe de nanoparticules de silicium sur leur surface. La chimie covalente du graphène oxydé est exploitée et étudiée dans ce travail dans le but de concevoir, produire, évaluer et caractériser les nouveaux matériaux hybrides oxyde de graphène-oxyde de silicium. Nous nous sommes attachés ensuite à valoriser ces nouveaux matériaux hybrides sur plusieurs axes. L'étendue de cette recherche couvre l'aspect morphologique, thermique, mécanique et évolutionnel de l'exfoliation en phase liquide de l'oxyde de graphène et l'hybride synthétisé dans la matrice époxy. Les aspects fondamentaux des interactions entre la charge et matrice, ainsi que l'élaboration de couches minces hybrides dans le but d'applications en tribologie et dans les revêtements anticorrosion ont été également étudiée.

Enfin, une approche de mise en forme des revêtements a été testées « spray coating ». À cette fin, l'étude a été complétée par des analyses électrochimiques et des tests mécaniques et tribologiques du caractère inhibiteur et de protecteur des surfaces métallique fourni par les revêtements.

Mots clés : Oxyde de graphène, SiO₂, synthèse, sol-gel, matériau hybride, revêtement, comportement tribologique, anticorrosion.

ABSTRACT

This thesis aims to study new synthesis strategies for organic-inorganic hybrid materials, as well as to investigate the multi-scale behaviour of promising coatings based on thermosetting polymers. This investigation is based on a fine and in-depth study using appropriate techniques to understand the reaction mechanisms of sol-gel synthesis, multicomponent reactions, interactions, interfaces and the degradation mechanisms of coated surfaces.

Two types of lamellar reinforcements on a micro and nanometric scale, graphene oxide sheets and hybrid graphene-based nanomaterials have been used here. In order to improve exfoliation, stability, interactions between the nanorenforts and the thermoset matrix, several synthesis pathways were explored in this work: oxidation of lamellar reinforcements, functionalization and grafting of silica nanoparticles on their surface. The covalent chemistry of oxidized graphene is exploited and studied in this work in order to design, produce, evaluate and characterize new graphene oxide-silicon oxide hybrid materials.

We then focused on developing these new hybrid materials in several areas. The scope of this research covers the morphological, thermal, mechanical and evolutionary aspects of the liquid phase exfoliation of graphene oxide and the hybrid synthesized in the epoxy matrix. The fundamental aspects of the interactions between reinforcement matrix interactions, as well as the development of hybrid thin films for applications in tribology and anti-corrosion coatings have also been studied.

Finally, a spray coating approach was used to coat the surface of substrates. To this end, the study was completed by electrochemical analyses, mechanical and tribological tests of the inhibitory and protective character of metal surfaces provided by the coatings.

Keywords: Graphene oxide, SiO₂, synthesis, sol-gel, hybrid material, coating, tribological behaviour, anticorrosion

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى دراسة استراتيجيات جديدة لإنشاء مواد هجينة عضوية وغير عضوية جديدة، وكذلك دراسة السلوكيات المتعددة للطلاءات الواعدة، ويستند هذا التحقيق على دراسة مفصلة ومعقدة باستخدام التقنيات المناسبة لفهم آليات تفاعل تشكل سول-جل. تم استخدام نوعين من التعزيزات الرقائعية على المقياس الدقيق والنانوي، أوراق أكسيد الجرافين والمواد النانوية الهجينة القائمة على الجرافين. لتحسين التقشير، والاستقرار، وتعزيز التفاعلات. تم استكشاف واستخدام العديد من الطرق الاصطناعية في هذا البحث علمي؛ أكسدة التعزيزات الرقائعية، وتطعيم جسيمات السيليكون النانوية على سطحها. تم استغلال ودراسة الكيمياء التساهمية للجرافين المؤكسد في هذا العمل بهدف تصميم، إنتاج، تقييم وتوصيف المواد الجديدة المهجنة من أكسيد الجرافين وأكسيد السيليكون. ثم ركزنا في هذا العمل على تطوير هذه المواد الهجينة الجديدة على عدة محاور. يغطي نطاق هذا البحث الجوانب المورفولوجية والحرارية والميكانيكية والتطورية لتقشير أوراق أكسيد الجرافين والهجين المركب في مصفوفة المادة صمغية. كما تمت دراسة الجوانب الأساسية للتفاعلات بين المواد العجينة والمصفوفة، بالإضافة إلى إعداد أغشية هجينة رقيقة لغرض دراستها وفي الطلاءات المضادة للتآكل. أخيراً، تم التحقق من الدراسة عن طريق استخدام تقنيات مختلفة، التحليلات الكهروكيميائية والاختبارات الميكانيكية والترايبولوجية لمستوي التثبيت والحماية للأسطح المعدنية التي توفرها الطلاءات.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الجرافين، مضاد للتآكل، أكسيد السيليكون، التوليف، مادة هجينة، طلاء